

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

Termoestables duals amina – epoxi amb processabilitat i propietats millorades

MEMÒRIA

Autor: Núria Areny Satorra
Director: Xavier Ramis Juan; Xavier Fernández Francos
Convocatòria: Gener 2018



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Uns dels problemes que presenten els materials termoestables, pel fet de ser obtingut mitjançant un procés reactiu irreversible, és la seva poca conformabilitat i la dificultat de la seva processabilitat, degut a l'exotermicitat de la reacció i la gelificació del sistema durant el seu processat o curat. Per tal de minimitzar aquests inconvenients, el present projecte, aprofitant l'eficiència de les reaccions click i els beneficis del curat dual, proposa la preparació i caracterització de nous termoestables duals amina-epoxi no estequiomètrics amb processabilitat i propietats millorades.

La primera etapa de curat consistirà en una condensació epoxi-amina no catalitzada a baixa temperatura i la segona en una homopolimerització aniònica de l'excés de grups epoxi a més alta temperatura. Per tal d'aconseguir un curat perfectament seqüencial i que el material sigui enmagatzemable i manipulable després de la condensació epoxi amina, s'utilitzarà com a iniciador de la segona etapa una base latent que s'activa a temperatures bastant superiors a la de curat de la primera etapa.

Les dues etapes del curat s'analitzaran per calorimetria i espectroscòpia infrarroja i s'establirà la seva cinètica mitjançant mètodes isoconversionals i models fenomenològics. Amb aquestes dades s'optimitzaran les condicions de curat i es simularan les dues etapes del curat. Les propietats tèrmiques i viscoelàstiques dels materials s'analitzaran mitjançant calorimetria, termogravimetria i anàlisi dinamomecànic. S'estudiarà la gelificació mitjançant l'anàlisi calorimètric i termomecànic de forma combinada.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI	5
2. PREFACI	9
2.1. Origen del projecte	9
2.2. Motivació.....	9
3. OBJECTIUS	10
4. INTRODUCCIÓ	11
4.1. Polimers.....	11
4.2. Diagrama TTT	13
4.3. Curat dual	14
4.4. Mecanisme de reacció	15
5. MATERIALS I MÈTODES	18
5.1. Reactius.....	18
5.2. Síntesi de la base latent	19
5.3. Preparació de les formulacions	20
5.4. Instrumentació	22
5.4.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR)	22
5.4.2. Calorimetria Diferencial de Escorbrat (DSC)	24
5.4.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)	26
5.4.4. Anàlisi Termomecànica (TMA)	28
5.4.5. Anàlisi Dinamomecànica (DMA)	30
5.4.6. Forn d'aire calent	32
6. FONAMENTS TEÒRICS	33
6.1. Cinètica del curat.....	33
6.1.1. Anàlisi isoconversional integral isotèrmic	33
6.1.2. Anàlisi isoconversional integral dinàmic.....	34
6.1.3. Determinació del model cinètic	34
6.2. Construcció del diagrama TTT	35
7. RESULTATS I DISCUSSIONS	37
7.1. Estudi preliminar	37
7.1.1. Curat dual amb 1-metilimidazole	37
7.1.2. Curat dual amb la base latent	38

7.2. Cinètica.....	43
7.3. Caracterització tèrmica	53
7.4. Anàlisi termomecànica	55
7.4.1. Determinació del mòdul d'emmagatzament (E'), el mòdul de pèrdues (E'') i el factor de pèrdues ($\tan \delta$).....	55
7.4.2. Determinació de la α_{gel}	57
7.5. Caracterització de la degradació tèrmica	59
7.6. Estabilitat	61
7.7. Determinació de la relació $T_g - \alpha$	62
7.8. Diagrama TTT	64
7.9. Aplicacions	65
8. AVALUACIÓ DEL IMPACTE AMBIENTAL	67
9. AVALUACIÓ ECONÒMICA	68
CONCLUSIONS	70
AGRAÏMENTS	71
BIBLIOGRAFIA	72
10. LLISTA DE TAULES	75
11. LLISTA D'ESQUEMES	77
12. LLISTA DE FIGURES	78
13. LLISTA DE GRÀFICS	79

1. Glossari

DGEBA	Diglicidil èter de bisfenol-A
DG	Diglicidil èter de bisfenol-A
JEFAMINA	Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter)
JEF	Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter)
1MI-HBPh₄	1-Metilimidazole tetrafenilborat
PBMI	1-Metilimidazole tetrafenilborat
ITX	Isopropiltioxantona
FTIR	Espectroscopia d'infrarojos per transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial d'Escombrat
TGA	Anàlisi Termogravimètrica
TMA	Anàlisi Termomecànica
DMA	Anàlisi Dinamomecànica
T_g	Temperatura de transició vítria
T_{go}	Temperatura de transició vítria del sistema sense curar
T_{gel}	Temperatura de vitrificació i gelificació simultània
T_{g∞}	Temperatura de transició vítria del sistema completament curat
T_{int}	Temperatura de transició vítria intermèdia després de la 1 ^a etapa de curat
T_c	Temperatura de curat
ΔC_{po}	Increment de capacitat calorífica a pressió constant del material sense curar
ΔC_{p∞}	Increment de capacitat calorífica a pressió constant del material curat
T_{màx}	Temperatura de màxima velocitat de degradació

TTT	Temps – Transformació – Temperatura
W	Massa
W/W_{tot}	Fracció màssica
α	Conversió
α_{gel}	Conversió a la que es produeix la gelificació
t_{gel}	Temps de gelificació
β	Velocitat d'escalfament
k	Constant cinètica
$\frac{d\alpha}{dt}$	Velocitat de reacció
$\frac{dh}{dt}$	Flux de calor
Δh_1	Calor alliberada durant la primera etapa de curat
Δh_2	Calor alliberada durant la primera etapa de curat
Δh_{tot}	Calor total de reacció
Δh_{res}	Calor residual obtingut mitjançant un postcurat dinàmic
ε	Deformació
σ	Tensió
E^*	Mòdul complex
E'	Mòdul d'emmagatzament
E''	Mòdul de pèrdues
$\tan \delta$	Factor de pèrdues o tangent de delta

$T_{\tan \delta}$	Temperatura del màxim de $\tan \delta$
$T_{E''}$	Temperatura del màxim de E''
ee	Equivalent epoxi
R	Constant dels gasos ideals
ϵ_{abs}	Absortivitat
I	Camí òptic
C	Concentració
A	Absorbància
A'_t	Absorbància normalitzada a un temps t
A'_0	Absorbància normalitzada abans de reaccionar
$f(\alpha)$	Funció diferencial del model cinètic
$k(T)$	Constant cinètica d'Arrhenius
A	Factor preexponencial de $k(T)$
E	Energia d'activació
$g(\alpha)$	Funció integral del model cinètic
KAS	Mètode integral Kissinger – Akahira – Sunose
n	Ordre parcial de reacció
m	Ordre parcial de reacció
λ	Quocient d'increments de capacitats calorífiques

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

Des de fa diversos anys el Laboratori de Termodinàmica i Fisicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB, en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, desenvolupa projectes d'investigació relacionats amb la caracterització, processat i millora de nous materials termoestables utilitzant mètodes i tècniques calorimètriques, termomecàniques i espectroscòpiques.

Es poden destacar els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials compostats per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, materials termoestables amb xarxes interpenetrades (IPN), materials epoxídics anisotròpics i resines epoxi amb propietats millorades pel que fa a contracció, fragilitat i reciclabilitat mitjançant, entre d'altres, polímers hiperramificats i estrelles. En els darrers anys el grup ha centrat les seves tasques de recerca en el desenvolupament de nous materials termoestables per aplicacions avançades, utilitzant la química *click* i el curat dual en dues etapes. Aquestes aplicacions inclouen entre altres els materials amb memòria de forma, la manufactura additiva capa a capa i la preparació de capes dielèctriques amb alta conductivitat tèrmica.

2.2. Motivació

Malgrat les seves excel·lents propietats tèrmiques i mecàniques, associades al seu elevat grau d'entrecreuament, les resines epoxi presenten certes limitacions en quan a conformabilitat i processabilitat. Aquestes limitacions, inherents a tots els materials termoestables, són degudes al fet de que són preparades mitjançant un procés irreversible, anomenat curat, fortament exotèrmic i durant el qual el material gelifica. Realitzar el procés de curat en dues etapes, on el material sigui estable i conformable al final de la primera i que l'activació de la segona etapa, per assolir les seves propietats finals, pugui fer-se de forma controlada, es una estratègia que s'espera pugui incidir favorablement en les limitacions esmentades.

3. Objectius

D'acord amb el que s'ha exposat, l'objectiu general d'aquest projecte es la preparació i caracterització de nous termostables epoxídics, obtingut mitjançant curat *click* dual seqüencial de formulacions no estequiomètriques d'una diamina i una resina epoxi. La primera etapa de curat consistirà en una policondensació epoxi-amina autocatalitzada a relativament baixa temperatura i, la segona, en una homopolimerització aniònica a més alta temperatura de l'excés de grups epoxi. Aquesta segona etapa estarà catalitzada per una base latent activa a alta temperatura.

Els objectius concrets del projecte són els següents:

- Seleccionar els monòmers, catalitzadors i temperatures de curat òptims, per tal d'aconseguir que les dues etapes de curat siguin seqüencials i els materials estables al final de la primera etapa de curat.
- Preparar una família de materials epoxi-amina amb un ampli rang de propietats, que vagin des de materials gelificats o no al final de la primera etapa de curat fins a materials poc o molt entrecreuats al final de les dues etapes de curat.
- Sintetitzar una base latent on el principi actiu, 1-metilimidazole, s'alliberi a alta temperatura o mitjançant irradiació amb llum UV.
- Mesurar les temperatures de transició vítria inicial, intermèdia i final, així com els canvis de capacitats calorífiques associats a aquestes transicions.
- Mesurar les entalpies de reacció associades a les dues etapes de curat.
- Analitzar la cinètica de la reacció de les dues etapes de curat, així com comparar-la segons si la base latent s'ha activat tèrmicament o amb irradiació UV.
- Determinar la gelificació durant la primera etapa de curat i la vitrificació durant les dues etapes de curat. Construir el diagrama Temps – Temperatura – Transformació (TTT) del sistema estudiat.
- Determinar les propietats termomecàniques dels materials curats completament.
- Estudiar la degradació tèrmica dels diferents materials preparats.
- Avaluar l'estabilitat del material després de la primera etapa de curat.
- Avaluar el impacte ambiental i econòmic.
- Estudiar les possibles aplicacions dels materials preparats com a materials conformables o amb memòria de forma.

4. Introducció

4.1. Polimers

Els polímers són macromolècules formades per unitats més simples, anomenades monòmers. La unió d'aquests monòmers entre ells s'estableix mitjançant enllaços covalents, és a dir, ponts d'hidrogen, forces de Van der Waals i forces dipol – dipol.

La temperatura de transició vítria (T_g) és un paràmetre molt important en els polímers, ja que reflecteix el canvi d'un estat rígid, vítri amb baixa mobilitat de les seves cadenes ($T < T_g$) a un estat on hi ha mobilitat d'aquestes cadenes i on poden ocórrer reordenaments ($T > T_g$). Aquesta temperatura, pròpia de cada polímer, permet caracteritzar-los, a més a més de classificar-los.

La classificació més important dels polímers l'estableix el seu comportament respecte la temperatura. Es distingeixen els termoplàstics i els termoestables. Els materials termoplàstics presenten un comportament vítri per sota la temperatura de transició vítria. Per sobre d'aquesta temperatura es transformen en materials gomosos capaços de fluir. En alguns casos aquets materials, en funció del seu grau de cristal·linitat abans de fluir poden fondre. Els materials termoestables, quan es troben per sobre de la temperatura de transició vítria, són infusibles i insolubles, degut a que estan entrecreuats. Aquesta característica fa que els termoestables no es puguin reutilitzar, en canvi els termoplàstics es poden transformar d'estat vítri a fluid, mitjançant escalfament i refredament, tantes vegades com es desitgi. [1][2]

La *Figura 1* mostra esquemàticament les diferents etapes del procés de curat d'un material termoestable. Primerament, a la figura (a), s'observen els dos tipus de monòmers de partida, un dels quals presenta tres grups reactius ($f = 3$), mentre que l'altre únicament dos ($f = 2$). En iniciar-se la reacció, en (b), es produeix el creixement de les cadenes polimèriques fins que s'arriba a la gelificació, a (c), on coexisteixen la cadena polimèrica de pes molecular infinit formada i part de fase soluble sense reaccionar. Aquesta part soluble serà la que reaccionarà per acabar el procés de curat (d). Durant la gelificació el material assoleix una conversió característica del sistema, anomenada α_{gel} , i aquest deixa de ser processable, malgrat la velocitat de reacció no és veu afectada per aquest fenomen.

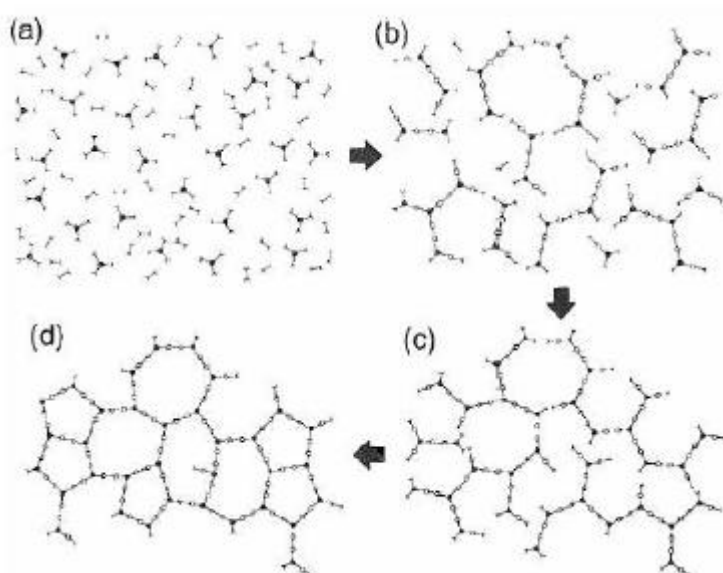


Figura 1. *Procés de curat dels materials termoestables*

Així doncs, es pot observar que durant la síntesi dels termoestables, el material passa per diferents estats, la composició i propietats dels quals depenen fonamentalment de la composició de partida.

Tal com s'ha comentat, un dels estats crítics dels termoestables és el punt de gel, en el que s'hi produeix la gelificació. Aquest és un estat en què el material pateix una transformació irreversible de líquid viscos a gel elàstic. Una vegada s'ha arribat a una conversió propera a la de gelificació el material deixa de fluir i no es pot processar. A més a més, en produir-se aquest fenomen, la viscositat del material es torna infinita. La gelificació es produeix a causa d'una molècula que creix arribant a una massa tant gran que interconnecta els diferents enllaços del sistema fins a arribar a estar format per una única molècula gegant.

Després de la gelificació la reacció continua fins a formar un material altament reticulat. A partir d'aquest punt, la densitat d'entrecreuament, la temperatura de transició vítria i les propietats mecàniques del material augmenten considerablement.

Conèixer el valor del grau de conversió a la que es troba el punt de gel és de gran importància per tal de dur a terme el processat del material. Aquest es pot determinar experimentalment o amb la teoria de Flory-Stockmayer. **[2]**

Un altre fenomen físic que té lloc durant el curat és la vitrificació del sistema. En aquest estat es produeix una transformació de l'estat líquid viscos o gel elàstic a un estat vítri. El fenomen es dona quan la temperatura de transició vítria del sistema, que va augmentant durant el curat, coincideix amb la temperatura de curat. Quan el material vitrifica, és redueix bruscament la mobilitat del sistema i el curat queda pràcticament aturat. Dins de l'estat vítri

el material pot reaccionar, però molt lentament i mitjançant un control difusional, enlloc de termodinàmic.

Mentre que la gelificació és un procés irreversible, la vitrificació és un fenomen reversible, ja que si s'augmenta la temperatura, el material desvitrifica i el curat es reprèn. [3]

Totes les transformacions que tenen lloc durant el curat d'un termoestable, es poden recollir en el diagrama Temps – Temperatura – Transformació, anomenat diagrama TTT. Aquest presenta les diferents regions per les que passa un material en el seu procés de curat, així com els fenòmens físics de la gelificació i la vitrificació i certes temperatures característiques del procés

4.2. Diagrama TTT

Tal com s'ha dit, el diagrama TTT, permet conèixer la cinètica de curat i les transformacions que tenen lloc durant aquest procés. A més a més s'hi observen les diferents regions per les quals passa el material durant el seu curat. Un exemple d'aquest diagrama es pot observar a la *Figura 2*, en la que s'hi mostren les diferents regions delimitades per determinades temperatures característiques del material i del procés de curat.

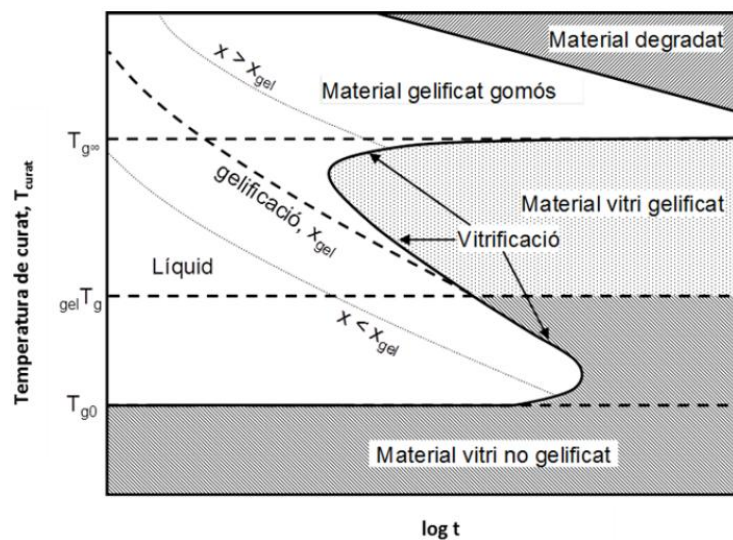


Figura 2. Diagrama Temps – Temperatura – Transformació

En el diagrama s'hi poden distingir tres temperatures característiques i les següents regions de curat:

- La T_{go} , que es la temperatura del material sense reticular.
- La $_{gel}T_g$, que correspon a una temperatura en la que el material gelifica i vitrifica al mateix temps.
- La $T_{g\infty}$, que es la temperatura del material completament reaccionat.
- Per sota de la T_{go} les resines encara no poden reaccionar. Es considera la temperatura de emmagatzematge.
- Entre la T_{go} i la $_{gel}T_g$ les resines reaccionen sense gelificar.
- Quan $_{gel}T_g = T_{curat}$ el material gelifica i vitrifica isotèrmicament al mateix temps.
- Entre la $_{gel}T_g$ i la $T_{g\infty}$ el líquid viscos canvia a fluid viscoelàstic, després a gomós i finalment a vitri, de tal manera que el material primer gelifica i després vitrifica.
- Per sobre de la $T_{g\infty}$ el material no vitrifica, es troba sempre en estat gomós i pot assolir el seu curat complet. De fet un material vitrificat, sempre es pot desvitrificar augmentant la seva temperatura per sobre de la $T_{g\infty}$.

4.3. Curat dual

El curat dual és una tècnica que permet obtenir materials termoestables a partir de la combinació de dos processos de polimerització diferents, però compatibles, que poden tenir lloc de forma seqüencial o simultània durant el curat. Aquests processos es poden activar mitjançant diferents estímuls, com ara calor o irradiació UV. El curat dual s'aplica tant a fabricacions per etapes, com per materials amb funcionalitats avançades. Si aquest és seqüencial, el material intermedi és estable, processable i fins i tot conformable i, en activar-se la segona etapa, el material final queda completament curat, amb les característiques final desitjades. [4] Un exemple de curat dual seqüencial es pot observar a la *Figura 3*.

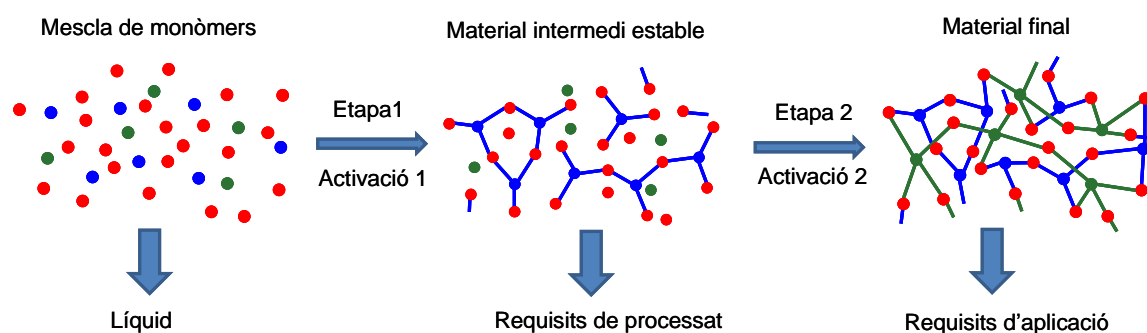


Figura 3. Representació esquemàtica d'un procés de curat dual seqüencial

Les reaccions de polimerització de tipus *click* [5] són candidates ideals per aconseguir curats duals seqüencials, degut a la seva eficàcia, selectivitat i ortogonalitat. Aquestes es

poden combinar amb altres reaccions de tipus *click* [6][7] o amb reaccions de polimerització que transcorren en condicions diferents i fins i tot amb mecanismes diferents [8][9][10]. L'elecció minuciosa de la composició i l'estructura de monòmers permet dissenyar materials amb propietats personalitzades al final de les dues etapes de curat. La combinació de dos mecanismes reactius diferents permet, a més a més d'obtenir curats seqüencial, millorar certes característiques inherents al mecanisme de reacció. Per exemple, materials duals preparats mitjançant una primera etapa de polimerització per passos, seguida d'una segona etapa que transcorre per creixement de cadena, permet millorar alguna característica dels materials obtinguts només per creixement de cadena, en termes de homogeneïtat, conversió a la gelificació i contracció durant el curat.

Es poden aconseguir també seqüències de curat controlades mitjançant l'ús de catalitzadors latents que s'activen a voluntat mitjançant irradiació o per temperatura, o bé mitjançant el control tèrmic de la cinètica de la reacció.

D'acord amb tot el esmentat, en aquest projecte es proposa una nova metodologia de curat dual, consistent en dues etapes seqüencial tipus *click*, que transcorren en diferents rangs de temperatures. La primera etapa serà una policondensació epoxi-amina a temperatura relativament baixa i la segona la homopolimerització aniònica de l'excés de monòmer epoxi catalitzada per una base latent que es pot activar a voluntat a alta temperatura o mitjançant irradiació UV. [11][12]

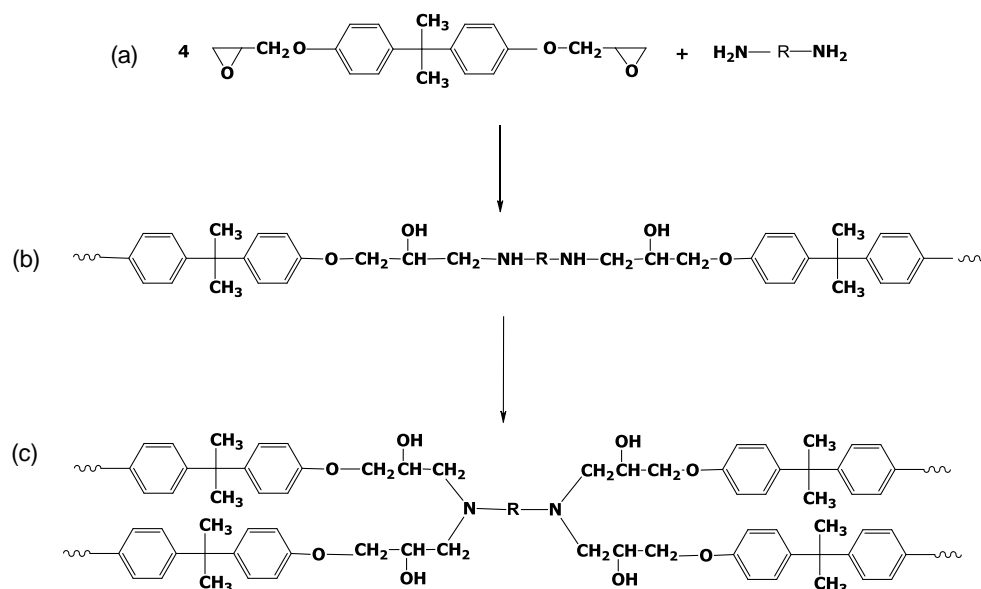
4.4. Mecanisme de reacció

Les resines epoxi són monòmers amb dos o més grups epoxi a la seva cadena. Aquests són capaços de reaccionar amb diferents compostos actius, anomenats agents de curat, o també poden reaccionar amb si mateixes. D'altra banda, depenent de cada formulació, el curat pot ser afavorit per l'aplicació de calor externa o per la irradiació de llum ultraviolada o raig d'electrons. No obstant, la manera més utilitzada és amb calor.

En quant al mecanisme de reacció, se'n poden distingir principalment de dos tipus. En el primer, els sistemes reaccionen estequiomètricament amb una certa quantitat de la segona molècula, la qual presenta grups actius, tenint lloc la policondensació entre els grups actius d'ambdues molècules. Aquest és el mecanisme emprat en la primera etapa de curat, en la qual reacciona una resina epoxídica i una diamina.

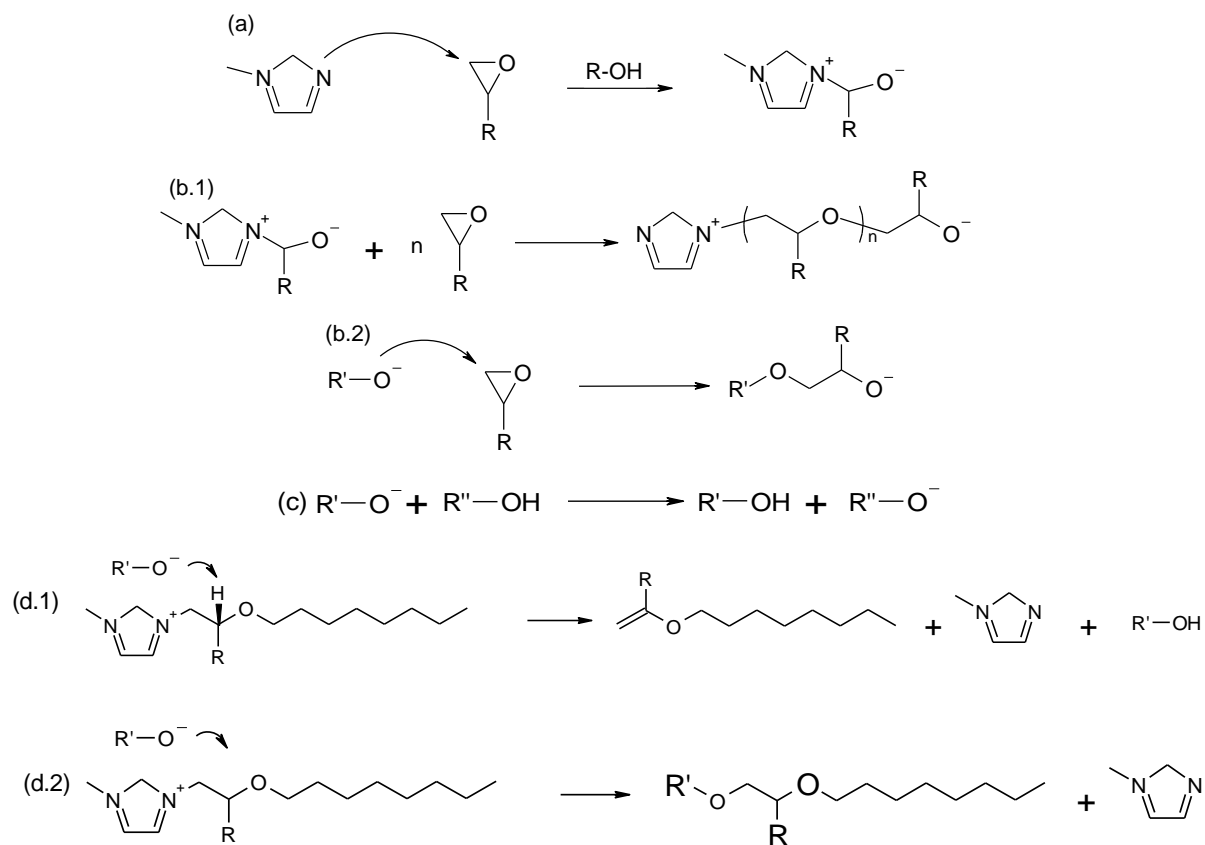
En el segon mecanisme intervé un sistema catalític aniònic o catiònic, que activa la homopolimerització dels grups epoxi, bé mitjançant la formació d'una espècie activa aniònica o catiònica. La segona etapa de curat tindrà lloc mitjançant aquets mecanisme, i en ella reaccionen els grups epoxi en excés homopolimeritzant aniònicament activats per una amina terciària. [13]

L'Esquema 1 representa la policondensació de una resina diglicidílica (a) utilitzant una diamina primària (a) com a agent de curat. Es pot observar com el procés de curat té lloc a través de la formació d'oligòmers lineals intermedis (b), que per reacció amb les amines secundàries formades condueix a la formació de la xarxa epoxi (c).



Esquema 1. Mecanisme de reacció per policondensació epoxi-amina [22]

L'Esquema 2 mostra el mecanisme de la homopolimerització aniònica d'un monòmer epoxídric. Primerament, en (a) es mostra l'etapa d'iniciació, la qual consisteix en un atac nucleofílic del imidazole, afegit al medi de reacció en forma lliure o alliberat per la base latent, al grup epoxi. Seguidament, a (b) es mostra l'etapa de la propagació, en la qual s'hi produeixen atacs nucleofílics als anells epoxi per part dels diferents grups alcòxids formats en el medi de reacció i permet que els grups epoxi s'introdueixin a la cadena creixent. Posteriorment, pot tenir lloc una etapa de transferència de la cadena (c), on s'hi produeix un intercanvi de protons entre l'alcòxid i el hidroxil. L'etapa de finalització, on es regenera l'iniciador, pot tenir lloc de dues formes diferents. Una té lloc mitjançant una β -eliminació (d.1) i l'altre per desplaçament nucleòfil del imidazole (d.2).



Esquema 2. Mecanisme de homopolimerització aniónica amb 1-metilimidazole [11]

5. Materials i mètodes

5.1. Reactius

Tots el reactius emprats són de tipus comercial, tret de la base latent que s'ha sintetitzat per primera vegada en aquest projecte, ja que no existeix comercialment ni es troba descrita en la literatura.

Malgrat no es mostren els resultats, la selecció dels monòmers, especialment de l'amina a emprar, s'ha fet després de certes proves preliminars, d'acord amb les propietats finals desitjades.

Resina epoxi

Per a la preparació de totes les formulacions estudiades s'ha utilitzat una resina epoxi, el diglicidil èter de bisfenol A, conegut industrialment com DGEBA, amb un pes molecular de 374 g/mol i un pes equivalent per grup epoxi de 187 g/ee (Epikote™ 828) proporcionada per Hexion speciality Chemical B.V. Abans de començar la preparació de les diferents formulacions, la resina es va sotmetre a assecat al buit a 80°C durant 4 hores.

Amina

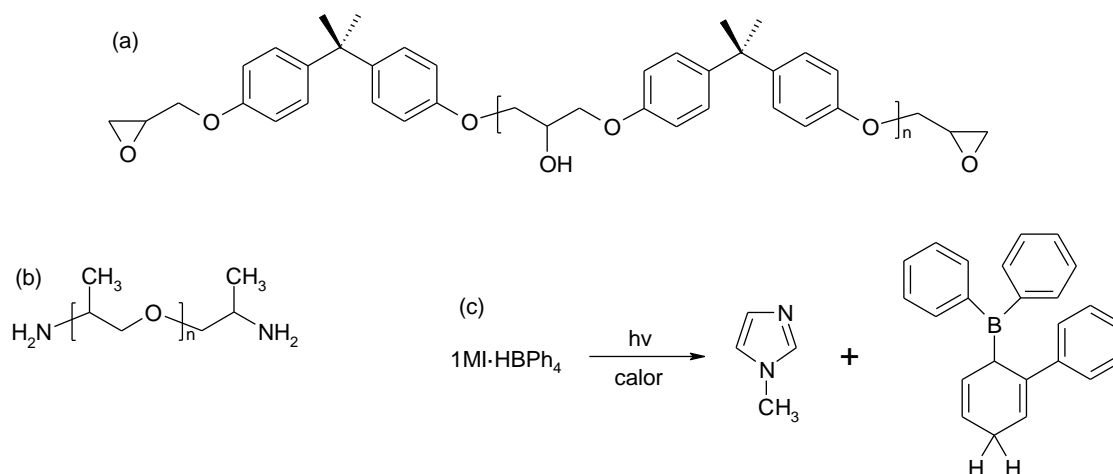
Com a agent de curat s'ha triat un diamina primària. Concretament la poly(propilen glicol) bis(2-aminopropyl eter), coneguda com la Jefamina, de la companyia Sigma-Aldrich amb un pes molecular de 400 g/mol i un pes equivalent per H de 100 g/eH.

Iniciador

Com a iniciador s'ha emprat la base latent 1metilimidazole tetrafenilborat, anomenada 1MI·HBPh₄, que té la capacitat d'alliberar el seu component actiu, el 1metilimidazole, mitjançant escalfament o irradiació amb llum UV. La síntesis d'aquesta base es descriu amb detall al proper apartat. Tots els reactius emprats en aquesta síntesis han sigut subministrats per Aldrich i utilitzats sense purificar. El 1-metilimidazole, utilitzat en la síntesis de la base latent, també s'ha fet servir pur, a efectes de comparació, com a iniciador aniònic de la homopolimerització epoxi.

En els assaigs on s'ha activat la base latent mitjançant irradiació UV, també s'ha utilitzat com a fotosensibilitzador l'isopropiltioxantona, anomenada (ITX), també subministrada per Aldrich.

En l'*Esquema 3* es mostren les estructures químiques dels principals materials utilitzats en aquest projecte, així com la representació esquemàtica de l'alliberament de l'1MI a partir de la base latent 1MI·HBPh₄.



Esquema 3. Estructura química dels compostos (a) DGEBA; (b) Jefamina; (c) Descomposició de la base latent 1MI·HBPh₄

La DGEBA s'ha guardat al dessecador per evitar que agafi humitat, la Jefamina a la nevera i el 1MI·HBPh₄ al congelador per evitar la seva possible descomposició en cas de rebre irradiació de la llum.

5.2. Síntesi de la base latent

La base latent 1MI·HBP₄, s'ha sintetitzat d'acord amb els passos descrit a la literatura, per altres bases equivalent, segons el següent procediment: [14][15]

1. *Solubilització en medi lleugerament àcid de l'1MI.* 10 mmol d'1MI es van dissoldre en 1 mL d'àcid clorhídric i 2,6 mL d'aigua i la mescla es va sotmetre a agitació fins a la seva homogeneïtzació.
2. *Solubilització del NaBPh₄.* 11 mmol de NaBPh₄ es van dissoldre en 10 mL d'aigua i la mescla es va sotmetre a agitació fins a la seva homogeneïtzació.
3. *Mesclat* de les dues dissolucions anteriors, seguit d'agitació fins a la formació de la sal 1MI·HBP₄.
4. *Filtrat* al buit de la sal formada, seguit de varies rentades amb aigua i metanol i posterior assecat al buit a 60 °C durant 30 min.
5. *Dissolució i recristal·lització del 1MI·HBP₄.* La sal es va dissoldre completament en calent en una mescla 4:1 de metanol i cloroform i es va deixar re-cristal·litzar durant 24 hores a 5°C. Posteriorment es va filtrar i assecat seguint el procediment explicat.

La puresa de la base latent sintetitzada es va establir mitjançant la determinació del punt de fusió per calorimetria. La temperatura de fusió i l'entalpia de fusió de la base varen ser respectivament de 208 °C (*onset* del pic a 10 °C/min) i 111 J/g, similars a la d'altres bases equivalents [15]. El pic de fusió era molt estret i homogeni, la qual cosa suggereix que la base té un alt grau de puresa i cristal·linitat.

5.3. Preparació de les formulacions

En aquest apartat s'explicarà el procediment experimental emprat per preparar les diferents formulacions que s'han analitzat al llarg del projecte. En general, s'han preparat tres famílies de materials. Primerament, s'han preparat mostres amb DGEBA, Jefamina i iniciador, posteriorment, mostres amb DGEBA, Jefamina i base latent en diferents proporcions i, finalment, amb DGEBA, Jefamina, base latent i ITX per poder ser irradiades.

Per tal de facilitar una nomenclatura clara i resumida, s'han utilitzat les següents abreviacions: la DGEBA se l'anomena DG, la Jefamina JEF, la base latent PBMI i l'iniciador tèrmic 1MI. Darrera el sistema d'iniciació s'indica la seva concentració en phr (grams per 100 grams de mescla total), tret del sistema amb 1MI, en el qual la concentració s'indica entre parèntesis. El fotosensibilitzador que permet absorbir la irradiació UV se l'anomena ITX. A més a més, els compostos que presenten excés de DGEBA, també s'hi afegeix a la nomenclatura. Per exemple, una mescla anomenada DGJEF_0.5_PBMI4 és aquella que està formada per DGEBA, Jefamina, base latent en una proporció de 4 phr i presenta un 50 % d'excés de DGEBA.

Per la preparació de les mescles, en tots els casos s'ha seguit el mateix procediment. En un vial, i amb l'ajuda de la balança de precisió, s'introdueix la quantitat de reactiu necessari. En les mescles que contenen base latent, primerament s'hi introdueix aquesta amb la DGEBA. I amb l'ajuda d'un bany de silicona, a una temperatura de entre 80 i 90 °C, i l'agitador magnètic, s'homogeneïtza la mescla. Una vegada s'ha dissolt la base, es deixa refredar per poder afegir posteriorment la Jefamina. Les mescles que contenen ITX, aquest s'afegeix en el mateix moment que la base latent. Cal tindre en compte que aquest pot absorbir radiació UV/visible activant la base latent i, és per això, que cal protegir els vials de la llum. Les mescles que no contenen base latent es mesclen els diferents components manualment.

Cal tindre en compte que les mostres, encara que lentament, podrien començar a reaccionar a la temperatura del laboratori. És per això que una vegada obtingudes, s'han guardat al congelador per allargar-ne la vida útil.

Per l'obtenció de les provetes, es col·loca la mescla en un motlle de tefló. Cal posar silicona pels contorns abans d'introduir-hi la dissolució per facilitar així la posterior extracció de la peça. Posteriorment s'introdueix el motlle a l'estufa. El curat s'ha realitzat en dues etapes.

Primerament, un primer curat durant 4 hores a 90 °C. En finalitzar s'obté una proveta de material intermedi. Si es vol obtenir un material amb propietats finals, la segona etapa és realitzada a l'estufa durant 4 hores a una temperatura de 180 °C. Els temps i les temperatures de curat han sigut seleccionats per tal d'assolir curats complets al final de les dues etapes, en base a la cinètica realitzada prèviament, tal i com es mostrarà en l'apartat de resultats. Una vegada obtinguda la proveta, cal polir-la manualment per tal d'aconseguir homogeneïtzar les mesures. A la *Taula 1* es mostra la nomenclatura utilitzada en cada formulació de treball i a la *Taula 2* les composicions de les formulacions en relació d'equivalents i els percentatges massics de cada etapa i d'iniciador.

Taula 1. Formulacions utilitzades al llarg del treball

FORMULACIÓ	NOMENCLATURA
DGEBA i Jefamina	DGJEF
75 % DGEBA i Jefamina amb 25 % d'excés de DGEBA i base latent	DGJEF_0.25_PBMI4
50 % DGEBA i Jefamina amb 50 % d'excés de DGEBA i base latent	DGJEF_0.5_PBMI4
25 % DGEBA i Jefamina amb 75 % d'excés de DGEBA i base latent	DGJEF_0.75_PBMI4
10 % DGEBA i Jefamina amb 90 % d'excés de DGEBA i base latent	DGJEF_0.9_PBMI4
DGEBA i base latent	DG_PBMI4
50 % DGEBA i Jefamina amb 50 % d'excés de DGEBA, base latent i ITX	DGJEF_0.5_PBMI4ITX
DGEBA i 1MI	DG_1MI (2phr)

Taula 2. Composicions de les formulacions en relació d'equivalent i percentatges massics

FORMULACIÓ	eq. NH/ee	eq. base/ee **	$W_{1^{a}etapa}/W_{tot}$ (%)	$W_{2^{a}etapa}/W_{tot}$ (%)	W_{base}/W_{tot} (%)
DGJEF	1	-	100	-	-
DGJEF_0.25_PBMI4	0,75	0,100	79	17	4
DGJEF_0.5_PBMI4	0,50	0,047	58	38	4
DGJEF_0.75_PBMI4	0,25	0,028	33	63	4
DGJEF_0.9_PBMI4	0,10	0,022	14	82	4
DG_PBMI4	-	0,019	-	96	4
DGJEF_0.5_PBMI4ITX	0,50	0,047	57	37	6*
DG_1MI (2phr)	-	-	-	98	2

*Total de base latent i ITX. Aquesta mescla presenta 4 phr de base latent i 2 phr d'ITX.

** Equivalents de principi actiu a la base latent/Equivalents epoxi de la segona etapa.

5.4. Instrumentació

5.4.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR)

L'espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR) és una tècnica que proporciona un espectre d'absorció, en el qual s'hi mostren les bandes del conjunt de grups funcionals de la substància que s'analitza. Això és degut a que cada enllaç absorbeix la radiació a una longitud d'ona diferent. L'espectre que s'obté permet identificar els diferents grups funcionals i quantificar-los si es registra la seva evolució al llarg del temps.



Figura 4. Espectroscopia d'infrarojos per transformada de Fourier

L'equip utilitzat en aquest projecte ha sigut l'espectròmetre FTIR Bruker Vertex 70 que té un dispositiu de reflectància atenuada (ATR) amb control de la temperatura. Aquest es pot observar a la *Figura 4*.

A nivell experimental, el FTIR s'ha utilitzat per seguir la reacció de curat isotèrmica, tant de la primera com de la segona etapa. D'aquesta manera es pot determinar el temps de reacció i observar si el curat ha sigut complet o no. Mitjançant aquesta tècnica s'ha determinat la conversió de grup epoxi durant el curat.

D'acord amb la llei de Lambert-Beer la absorbància (A) es proporcional a l'absortivitat (ε_{abs}), la concentració (C) i el camí òptic (l) d'acord amb l'*Equació 1*:

$$A = \varepsilon_{abs} \cdot l \cdot C \quad (1)$$

L'absorbància, per la seva banda, també és pot determinar a partir de les intensitats de la llum incident, I_o , i de la llum transmesa I , segons l'*Equació 2*:

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_o} \right) \quad (2)$$

A partir del valor d'absorbància en cada temps i considerant que l'absortivitat i el camí òptic es mantenen constants i només varia la concentració, es possible determinar la conversió al llarg del temps a partir de l'*Equació 3*:

$$\alpha_t = \frac{C_o - Ct}{C_o} = 1 - \frac{Ct}{C_o} = 1 - \frac{A_t}{A_o} \quad (3)$$

on el subíndex o i t indiquen temps inicial i temps t de reacció, respectivament.

Si el curat no es complet es pot calcular una conversió relativa tenint en compte la concentració c_∞ i absorbància A_∞ al final del procés reactiu mitjançant l'Equació 4:

$$\alpha_t = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_\infty} = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \quad (4)$$

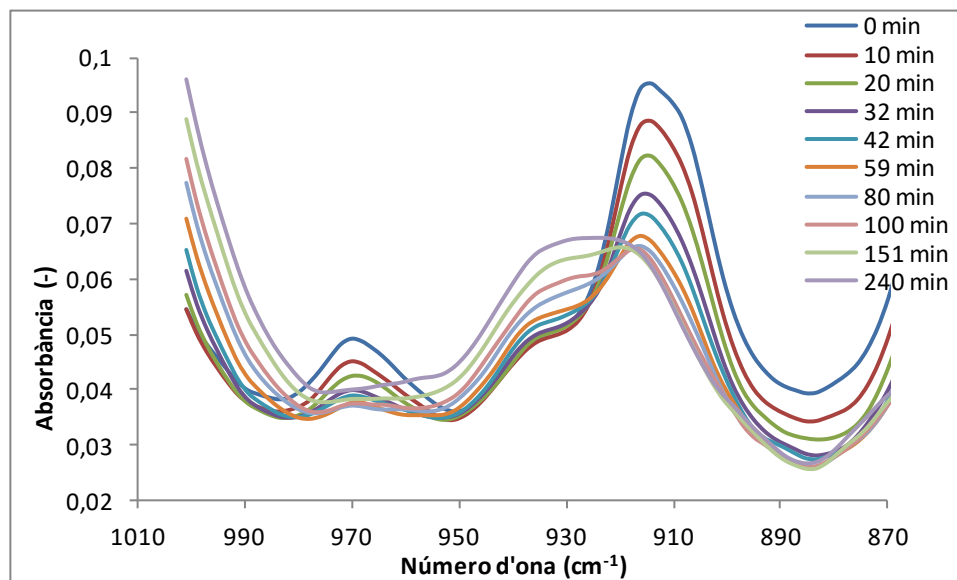
Tenint en compte que durant el curat canvia lleugerament el gruix de la mostra i per tant el camí òptic, l'absorbància en cada temps ha de ser normalitzada utilitzant l'absorbància d'una banda de referència (A_{ref}), associada a un grup funcional que no reaccioni durant el curat, en el nostre cas els anells aromàtics. L'Equació 5 mostra el càlcul de les absorbàncies normalitzades i l'Equació 6 el càlcul de la conversió:

$$A'_t = \frac{A_t}{A_{ref,t}} \quad A'_0 = \frac{A_0}{A_{ref,0}} \quad (5)$$

$$\alpha_t = 1 - \frac{A'_t}{A'_0} \quad (6)$$

Mitjançant les Equacions 5 i 6 s'ha determinat el càlcul de la conversió de grups epoxi, utilitzant l'evolució de la seva banda d'absorció a 915 cm^{-1} .

A modus d'exemple, al Gràfic 1 s'observa l'evolució d'aquesta banda d'absorció del sistema DGJEF.



Gràfic 1. Seguiment per FTIR del curat a 90 °C del sistema DGJEF

A partir de la representació dels diferents espectres, es possible observar com la banda corresponent als grups epoxi va disminuint a mesura que avança el curat. Als 240 minuts s'observa que la banda epoxi ha desaparegut completament, indicant que el curat ha estat complet.

5.4.2. Calorimetria Diferencial de Escombrat (DSC)

La calorimetria diferencial de escombrat (DSC) és una de les tècniques més utilitzades per tal de dur a terme la caracterització tèrmica dels materials polimèrics. Aquests assajos poden ser dinàmics, és a dir, amb un augment de la temperatura en funció d'una velocitat d'escalfament, o isotèrmics, a temperatura constant durant un temps desitjat. El model utilitzat en el projecte ha sigut el DSC822e de Mettler Toledo *Figura 5 (a)*, per al procediment dinàmic, i el DSC821e de Mettler Toledo *Figura 5 (b)*, per al procediment isotèrmic i els assaigs amb irradiació UV. [16]

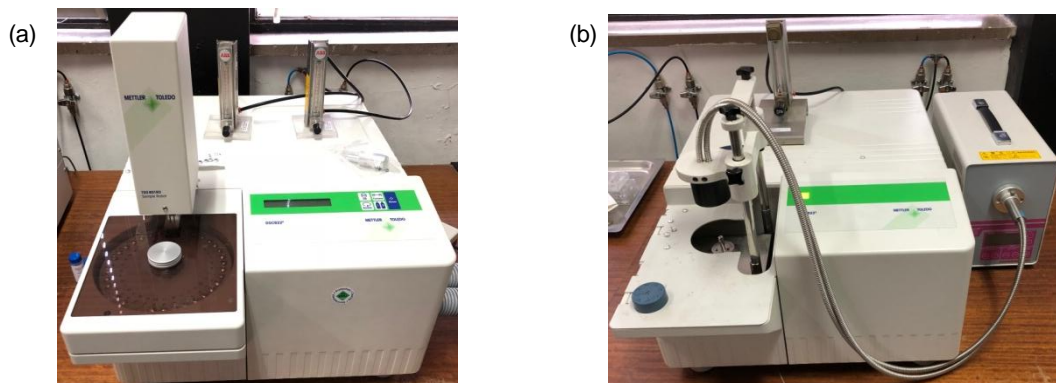


Figura 5. (a) Calorímetre DSC822e de Mettler Toledo; (b) Calorímetre DSC821e de Mettler Toledo

El DSC822e està format per un robot, que és l'encarregat d'introduir les mostres en el forn del calorímetre. Aquest DSC també compta amb una entrada de Nitrogen líquid, el qual permet fer els assajos a molt baixes temperatures. Per una altra banda, en el DSC821e les mostres s'han d'introduir manualment i a més a més compta a una font de llum UV Hamamatsu Lightningcure LC5 (Hg-Xe lamp) per irradiar les mostres. Ambdós models de calorímetre tenen una entrada de nitrogen gas per tal de mantindre una atmosfera inerta al llarg de l'anàlisi. El forn dels dos calorímetres té el mateix disseny. Conté un sensor on estan distribuïdes simètricament dues càpsules una de referència buida i un altre que conté la mostra a analitzar. La diferencia entre les temperatures de les dues càpsules es proporcional al senyal calorimètric.

La calorimetria permet mesurar propietats tèrmiques de la mostres com la T_g o propietats associades a processos com les entalpies de reacció entre d'altres efectes. En la *Figura 6* es mostra una corba idealitzada obtinguda a través del DSC associada al procés de curat. Es pot observar a baixa temperatura la T_g del material sense reaccionar i el pic exotèrmic de curat. També es mostra la determinació del calor de reacció per integració de la corba entre els límits T_1 i T_2 . Aquest calor, tal com s'explicarà seguidament es proporcional a l'avanç de la reacció i permet determina el grau de conversió.

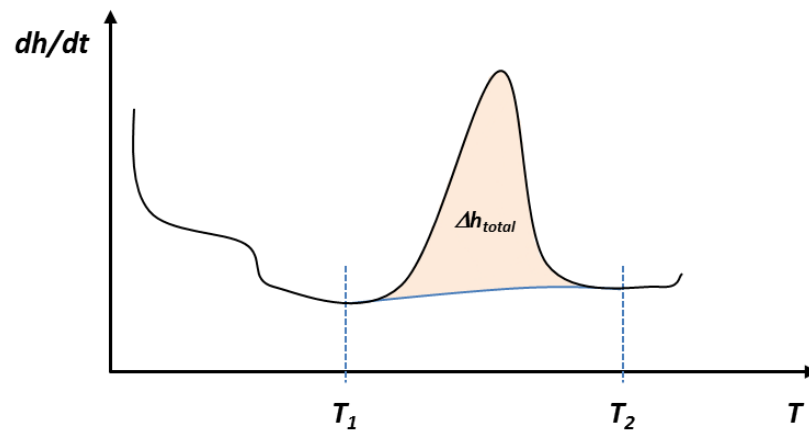


Figura 6. Corba teòrica obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic

En la *Figura 7* es mostra la determinació de la temperatura de transició vítria i dels canvis de capacitat calorífica durant aquesta transició. La T_g s'ha determinat com el punt mig del salt en la capacitat calorífica al passar de l'estat vítri al gomós mitjançant assaigs dinàmics a 10 K/min de mostres de 10 mg en atmosfera de N_2 . En general s'han determinat aquests paràmetres per mostres sense curar (T_{go} , ΔC_{po}), totalment curades ($T_{g\infty}$, $\Delta C_{p\infty}$) i en alguns casos per mostres parcialment curades.

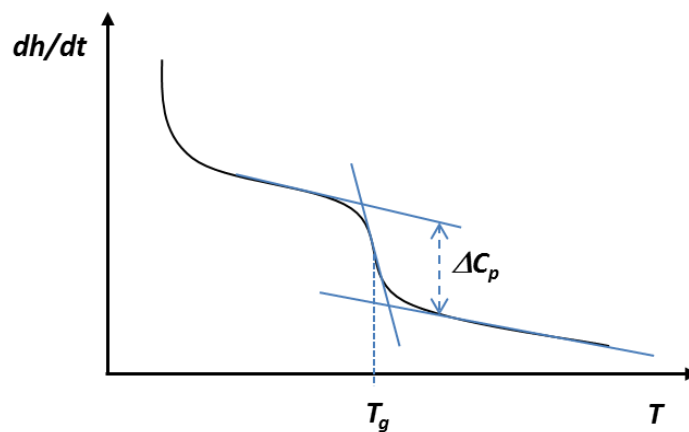


Figura 7. Determinació de la T_g i del ΔC_p mitjançant un assaig DSC dinàmic

Les T_{gs} experimentals s'han comparat amb les teòriques obtingudes segons l'Equació de Fox, *Equació 7*:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{(1-x_2)}{T_{g,2}} \quad (7)$$

on x_i i $T_{g,i}$ són les fraccions màssiques i la T_g del dos components, 1 i 2, que formen el reticle. En els materials intermedis la $T_{g,1}$ equival a la T_{g0} i la $T_{g,2}$ a la T_{gint} , mentre que en materials finals la $T_{g,1}$ equival a la T_{gint} i la $T_{g,2}$ a la $T_{g\infty}$ [17]

Tal com s'ha dit, es pot assumir que durant el procés de curat la calor alliberada es proporcional al grau de conversió, α , i que la velocitat de reacció, $d\alpha/dt$, és proporcional al flux de calor alliberat, dh/dt . Les Equacions 7 i 8 posen de manifest la dependència entre aquestes variables i com es pot determinar la velocitat de reacció i el grau de conversió a partir de les dades calorimètriques. En aquestes equacions Δh_t i $(dh/dt)_t$ són el calor i flux de calor alliberat fins a un instant t o una temperatura T i Δh_{tot} representa la calor total de reacció. Les Equacions 8 i 9 tenen validesa sempre que el material no s'evapori.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)_t}{\Delta h_{tot}} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{tot}} \quad (9)$$

El procediment experimental emprat es el següent. S'ha d'introduir la mostra que es desitja analitzar, de aproximadament 10 mg, dins d'una càpsula d'alumini amb la tapa foradada per tal d'evacuar els gasos que es puguin generar durant l'anàlisi. Després de tancar la capsula amb l'ajut d'una premsa, cal introduir-la dins del calorímetre, ja sigui manualment o amb l'ajuda del robot. Finalment, es programa l'assaig a realitzar.

En general tot els assaig s'han fet a una velocitat d'escalfament de 10 K/min, tret dels casos en els que s'ha estudiat la cinètica de curat dinàmica, on s'han fet experiments a les velocitats de 1, 2, 5 i 10 K/min. Les formulacions curades amb llum UV s'han irradiat durant 30 minuts amb 35 mW/cm² (mesurats a 365 nm).

5.4.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)

La termogravimetria TGA és un aparell que permet fer mesures quantitatives de la variació de la massa d'un material durant el seu escalfament (assaig dinàmic) o el seu manteniment a una certa temperatura (assaig isotèrmic). Aquesta tècnica permet conèixer informació sobre processos de deshidratació, de descomposició, de degradació i d'oxidació d'una mostra en funció del temps i la temperatura. Una de les aplicacions més comunes del TGA és la mesura de l'estabilitat tèrmica tant en una atmosfera inerta com en una atmosfera oxidativa amb aire o O₂. A més a més és pot determinar la velocitat de pèrdua de pes anomenada corba DTGA ja que correspon a la derivada de la senyal de pèrdua de pes TGA.

L'equip utilitat en aquest projecte és la termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo amb el controlador de gasos GC200. [18]. A la *Figura 8 (a)* es mostra l'equip de TGA emprat i a la *Figura 8 (b)* un detall la balança que hi ha dins del forn de la termobalança i que permet mesurar el pes de la mostra durant l'assaig.

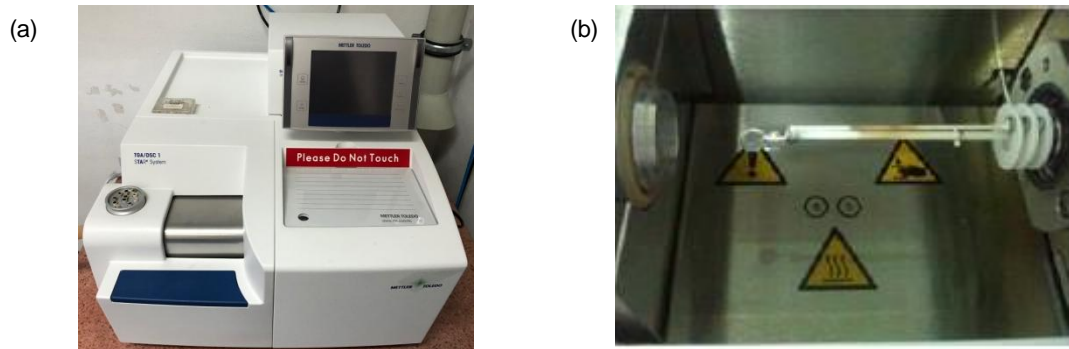


Figura 8. (a) Equip TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo; (b) Detall del forn i la balança del TGA/SDTA 851e/LF/1100

L'aparell està format per una balança, sobre la qual s'hi posiciona la mostra, dins d'un gresol, i un forn, dins del qual s'hi troba la balança. El forn es l'encarregat d'escalfar la mostra, entre els valors de temperatura predeterminats, per tal de garantir la descomposició del material. També hi ha un extractor de fums, per facilitar l'evacuació d'aquests de dins del forn. Tant la pèrdua de massa com la variació de la temperatura són enregistrats per l'aparell per tal de proporcionar les corbes corresponents. Un exemple de les corbes que permet registrar el TGA són les mostrades a la *Figura 9*. En les mesures registrades per termogravimetria, en determinats casos, es poden observar a més a més de la degradació del material, certes impureses, com per exemple l'aigua absorbida, el solvent residual i altres components volàtils presents en la mostra.

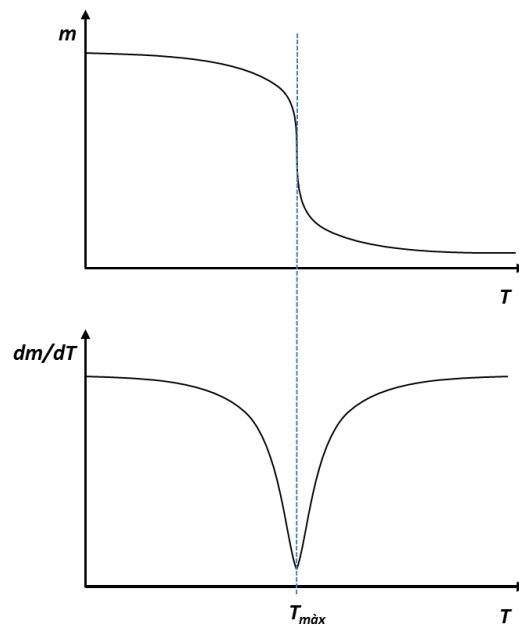


Figura 9. Corba termogravimètrica. Pèrdua de massa superior (TGA) i velocitat de degradació (inferior, DTGA).

A nivell experimental, per tal de dur a terme l'anàlisi, es parteix d'una petita porció de material curat completament, de aproximadament 10 mg. Es col·loca en un petit gresol d'òxid de silici en la balança, amb l'ajuda d'unes pinces, i es tanca el forn. Entre els diferents passos s'ha de tindre en compte l'estabilització de la balança que pot tardar uns minuts. Una vegada la massa es manté constant, s'anota en el programa i ja pot començar l'anàlisi. En finalitzar, cal esperar que la cambra es refredi per tal de retirar-ne el gresol.

En aquest treball els assaigs termogravimètrics, s'han dut a terme des de 35 °C fins a 600 °C amb una velocitat d'escalfament de 10 °C/min i un flux de 50 mL de N₂.

5.4.4. Anàlisi Termomecànica (TMA)

La deformabilitat del material durant el curat s'ha mesurat en un analitzador termomecànic TMA. Aquesta és una tècnica que permet mesurar la deformació d'una mostra quan és sotmesa a una força oscil·latòria o constant, a temperatura constant o variable, sota una atmosfera controlada. [19] Això vol dir que amb TMA es poden mesurar les dilatacions i contraccions que experimenten els materials sotmesos a un programa tèrmic i certs paràmetres associats a aquests processos com el coeficient lineal d'expansió, la temperatura de transició vítria i el punt de gel, entre altres.

En la *Figura 10 (a)* es mostra l'equip utilitat en el projecte, un analitzador termomètric SDTA840 de Mettler Toledo i a la *Figura 10 (b)* un detall del sensor d'aquest equip. L'aparell

està format per un forn, el qual permet establir la temperatura programada i un punxó connectat a uns transductors de desplaçament lineal, que es qui s'encarrega de mesurar el gruix de la mostra sotmesa a un programa de força i temperatura durant l'experiment.

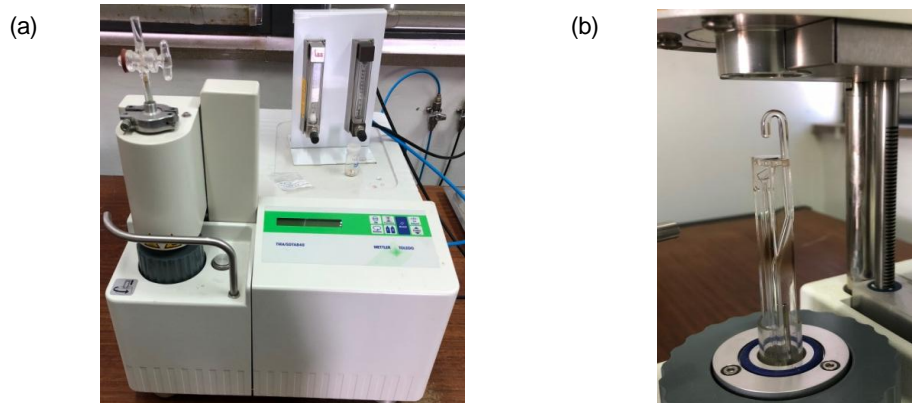


Figura 10. (a) Analitzador termomecànic SDTA840 de Mettler Toledo; (b) Detall del sensor del SDTA840 de Mettler Toledo

El TMA s'ha utilitat en aquest projecte per determinar el punt de gel durant la primera etapa del curat i de forma combinada amb la calorimetria també s'ha determinat la conversió a la gelificació, α_{gel} . Les mostres per a aquest tipus d'assaig es preparen impregnant un disc de fibra de vidre (aproximadament 5mm de diàmetre) de la formulació corresponent. Posteriorment, es col·loca entre dos discs d'alumini i s'introdueix al TMA. L'assaig es fa isotèrmicament a temperatures entre 70 i 100°C, aplicant una força variable de 0,005-0,01 N i amb una freqüència oscil·latòria de 0,083 Hz. El senyal obtingut en aquest tipus d'experiment així com el càlcul de α_{gel} es representa en la Figura 11.

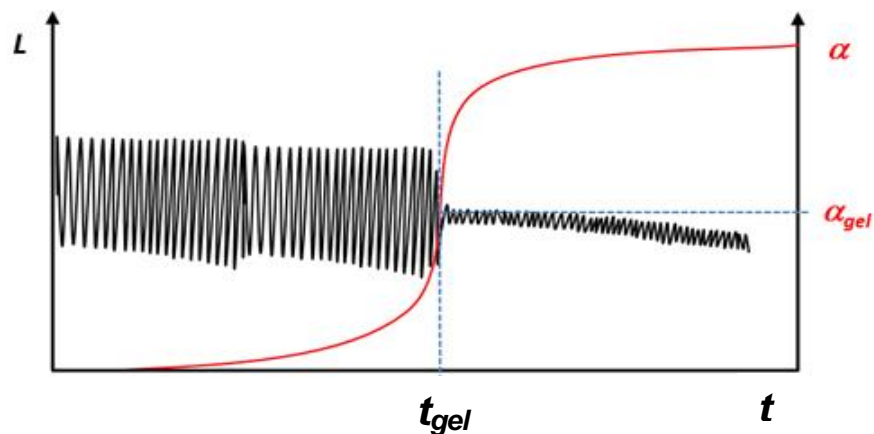


Figura 11. Corba del procés de gelificació en TMA. Càlcul de α_{gel}

El temps de gel es defineix com el temps en que el material guanya consistència mecànica i passa de ser molt a poc deformable (reducció sobtada del canvi de gruix). A partir d'aquí, per comparació amb les corbes conversió-temps, obtingudes amb el DSC (a la mateixa temperatura), es calcula el valor de la conversió a la gelificació, α_{gel} . [20]

Les α_{gel} experimentals durant la primera etapa de curat, s'han comparat amb les conversions teòriques de grups epoxi en el punt de gel, determinades, assumint un mecanisme de policondensació ideal i aplicant l'equació de Flory-Stockmayer, mostrada a l'Equació 10 i 11: [20][21]

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r \cdot (f-1) \cdot (g-1)}} \quad (10)$$

$$r = \frac{\text{grups epoxi}}{\text{grups amina}} \quad (11)$$

f és la funcionalitat del monòmer epoxídic utilitzat, que en el nostra cas és dos, ja que la nostra resina de diglicidilèter de bisfenol A (DGEBA) conté dos grups epoxi a la seva cadena. g és la funcionalitat de l'amina, la qual pren un valor de 4, perquè la bis(2-aminopropil) propilenglicol (Jefamina) utilitzada conté dos amines primàries amb quatre grups hidrògens susceptibles de poder reaccionar. [22]

L'equació de Flory-Stockmayer es pot utilitzar també per estimar la composició mínima teòrica de grups epòxids necessària perquè el material gelifiqui durant la primera etapa de curat.

Tots els resultats obtinguts per DSC, TMA i TGA, s'avaluen amb el programari STARe® de Mettler Toledo.

5.4.5. Anàlisi Dinamomecànica (DMA)

L'anàlisi DMA permet mesurar la resposta dinamomecànica de materials polimèrics sotmesos a una força/deformació sinusoïdal a freqüència constant o variable, durant un programa tèrmic. El comportament viscoelàstic dels polímers genera un desfasament (angle δ) entre la tensió i la deformació. En base a aquest desfasament i a les mesures de la tensió i la deformació es poden estudiar certes propietats mecàniques i estructurals dels materials.

En aquest projecte s'ha treballat amb un equip DMA Q800 de TA Instruments que permet en un rang de temperatures entre -150 °C i 600 °C i un rang de freqüències entre 0,01 i 200 Hz. La resolució és d'un nanòmetre i la força mínima de 0,0001 N. L'equip està format per l'accessori de subjecció en la modalitat de *single* cantilever, on es fixa la peça amb dues mordaces, una d'elles mòbils que es l'encarregada d'aplicar la tensió. També hi ha un forn i una entrada de nitrogen líquid per controlar la temperatura de treball. [23]

A la Figura 12 (a) s'observa l'aparell emprat en el projecte per tal de dur a terme l'anàlisi dinamomecànic. En la Figura 12 (b) s'hi poden observar les mordaces que permeten fixar la proveta.

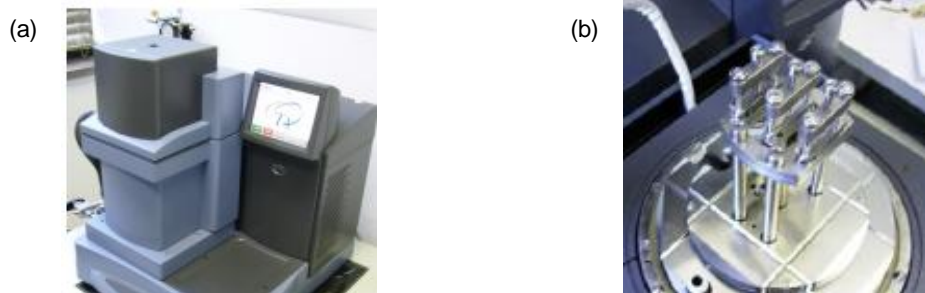


Figura 12. (a) Analitzador dinamomecànic DMA Q800 de TA Instruments; (b) Suport single cantilever

Una de les aplicacions més importants del DMA en aquest projecte, és la mesura indirecta de la T_g , tant dels materials curats completament com dels curats parcialment. Tal com s'explicarà seguidament, en assaigs dinàmics, la T_g es proporcional a la temperatura del màxim de la $\tan \delta$ i del mòdul de pèrdues.

D'acord amb les lleis de Hooke, a l'Equació 12, i Newton, un sòlid perfectament elàstic presentaria un desfasament $\delta = 0^\circ$ entre la tensió i la deformació i un material perfectament viscos tindria un desfasament $\delta = 90^\circ$. En conseqüència el comportament viscoelàstic dels materials, associat a la major part dels de tipus polimèric, es troba entre aquests dos límits. La relació entre les amplituds de tensió i deformació permet mesurar un mòdul de deformació complex E^* :

$$E^* = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \quad (12)$$

A partir d'aquest mòdul complex i del desfasament és possible determinar el mòdul d'emmagatzematge E' , component en fase de E^* , que és proporcional al comportament elàstic, i el mòdul de pèrdues E'' , component en desfasament de E^* , que es proporcional al comportament viscos. De la relació entre tots dos mòduls és possible determinar el factor de pèrdues $\tan \delta$, que tal com s'ha dit, junt amb el mòdul E'' , permet identificar les relaxacions mecàniques del material com màxims en dissipació viscosa. La relaxació estructural α està relacionada amb la mobilitat cooperativa de cadenes i la T_g i les secundàries β i γ amb la mobilitat de tipus local. Aquestes relacions s'observen a les Equacions 13 i 14.

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (13)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (14)$$

En la Figura 13 es mostra a mode d'exemple un espectre de DMA a la regió de la relaxació α .

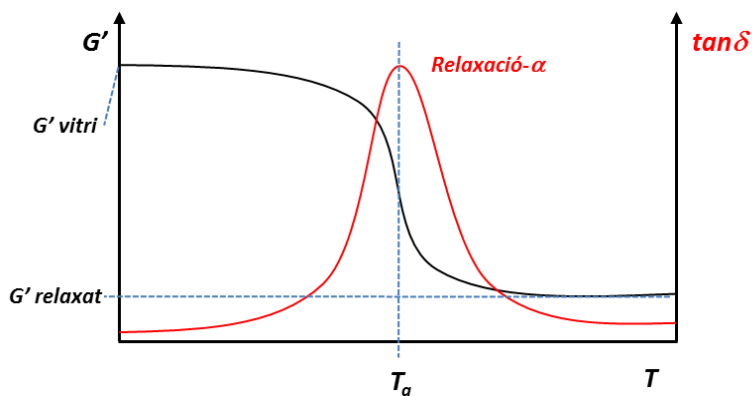


Figura 13. Mòdul elàstic (E' es proporcional a G') i $\tan \delta$ respecte la temperatura determinat per DMA.

En quant al procediment experimental, les provetes prismàtiques de dimensions $2 \times 12 \times 20 \text{ mm}^3$ s'han assajat a una freqüència de 1 Hz en un rang de temperatures que depèn en cada cas del seu valor de la T_g . En general s'ha treballat des de com a mínim 100°C per sota de la T_g fins a $50 - 60^\circ\text{C}$ per sobre. La velocitat d'escalfament ha sigut de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ i el temps d'estabilització de 5 minuts. En els materials assajats que tenen $T_{g\infty}$ per sota de la temperatura ambient, les provetes s'han emmordassat a baixa temperatura amb el material en el seu estat vítri. L'anàlisi DMA s'ha realitzat tant de provetes curades completament com de provetes curades parcialment, després de la primera etapa. No obstant, les curades parcialment, només s'ha pogut realitzar amb mostres gelificades amb suficient consistència mecànica per aquest tipus d'assaig.

5.4.6. Forn d'aire calent

Per preparar les provetes de les diferents formulacions s'ha utilitzat un forn d'aire calent de la marca Memmert, que es mostra a la Figura 14.

En aquest forn s'han curat isotèrmicament les provetes de les diferents formulacions, parcial (primera etapa) o totalment (segona etapa), utilitzant motlles de silicona en el primer cas i d'acer recobert amb tefló en el segon. També s'hi han curat mostres en càpsules d'alumini, per tal de poder caracteritzar-les per DSC després del procés de curat i en alguns casos estudiar-ne la seva estabilitat al llarg del temps després de la primera etapa de curat.



Figura 14. Forn d'aire calent

6. Fonaments teòrics

6.1. Cinètica del curat

Els tres paràmetres més importants en l'estudi de la cinètica d'una reacció de curat són la temperatura, el grau de conversió i la pressió de la mostra. En el cas d'estudi present, la pressió no es té en compte, ja que en tots els anàlisis es treballa a pressió constant i igual a l'atmosfèrica.

Partint de l'equació bàsica de la velocitat, l'*Equació 15*, que estableix la relació entre la velocitat de reacció i una funció que depèn del grau de conversió de la reacció:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (15)$$

La constant de velocitat k segueix l'equació d'Arrhenius, *Equació 16*. Aquesta depèn de la temperatura, d'un factor A anomenat factor de freqüència, de l'energia d'activació E i de la constant dels gasos R , la qual pren un valor de 8,31 J/mol·K en unitat del sistema internacional.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (16)$$

Per tal de establir la cinètica de curat en aquest projecte s'ha utilitzat una metodologia isoconversional i un model cinètic de tipus autocatalític, tant isotèrmic com dinàmicament.

6.1.1. Anàlisi isoconversional integral isotèrmic

Integrant l'*Equació 15* en condicions tèrmiques es defineix la funció integral del grau de conversió $g(\alpha)$ segons l'*Equació 17*:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k dt = kt \quad (17)$$

Coneixent l'expressió de k a partir de l'*Equació 16*, s'obté l'*Equació 18*:

$$\ln(t) = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right] + \frac{E}{RT} \quad (18)$$

La representació lineal de $\ln t$ en front d' $1/T$ segons l'*Equació 18*, permet determinar per cada grau de conversió l'energia d'activació i un segon paràmetre cinètic $\ln[g(\alpha)/A]$ a partir del pendent i de l'ordenada en el origen d'aquesta regressió.

6.1.2. Anàlisi isoconversional integral dinàmic

Substituint l'Equació 16 en l'Equació 15 s'obté l'Equació 19:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

Sabent que la velocitat d'escalfament segueix l'Equació 20:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

La substitució de l'Equació 19 en l'Equació 18 i la seva posterior integració permet obtenir la funció $g(\alpha)$ en condicions dinàmiques obtenint l'Equació 21:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (21)$$

Considerant l'aproximació de Coats – Redfern i considerant que $2RT/E$ es molt més petit que 1 es pot resoldre l'anomenada integral de temperatura per obtenir l'equació Coats – Redfern, obtenint l'Equació 22: [24]

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (22)$$

Reagrupant els termes, s'obté l'equació de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS), Equació 23:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (23)$$

Per cada grau de conversió la representació lineal de $\ln(\beta/T^2)$ respecte a $1/T$ permet determinar l'energia d'activació E i el $\ln[AR/g(\alpha)E]$ a partir del seus pendent i ordenada en l'origen.

Considerant que el curat té lloc en les mateixes condicions en curats isotèrmics i dinàmics, a partir dels paràmetres no-isotèrmics obtinguts amb l'Equació 21 es poden obtenir els paràmetres isotèrmics de l'Equació 18 i simular el temps de curat isotèrmic.

6.1.3. Determinació del model cinètic

D'acord amb la literatura està acceptat que la policondensació epoxi-amina es una reacció de tipus autocatítica en que els propis productes de la reacció actuen com a catalitzador accelerant la reacció fins assolir la seva màxima velocitat de reacció a una conversió diferent de zero. [25][26] Per a reaccions autocatalítiques, les expressions de $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ acceptades es mostren en les Equacions 24 i 25:

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (24)$$

$$g(\alpha) = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{1-n} \quad (25)$$

Els paràmetres m i n representen els ordres parcials de la reacció i el terme α^m representa el comportament catalític de la reacció. L'ordre total correspon, per tant, a la suma d'ambdós termes ($n+m$) i generalment, per aquest sistemes està acceptat que té el valor de 2.

El procediment emprat per a determinar els ordres parcials de reacció consisteix en un mètode iteratiu on en primer lloc és fixa un ordre global de reacció, en el nostre cas 2. Això permet eliminar una de les dues variables d'ordre parcial (per exemple m) quedant el model definit per dues úniques variables, α i n .

A partir d'aquí, el procediment a seguir és l'invers del que s'ha fet amb els mètode KAS. Fixant un model autocatalític i reescrivint la l'Equació 23 en la forma de l'Equació 26, per a cada parell α - T és possible trobar els valor del pendent i de l'ordenada en l'origen de l'Equació 26 i, en conseqüència, de l'energia d'activació i el factor de freqüència. Per tal de trobar el valor òptim del paràmetre n es realitza una regressió amb totes les dades disponible obtingudes a diferents velocitats d'escalfament. Es considera que el valor correcte d' n es aquell que maximitza el coeficient de regressió r i que li correspon l'energia d'activació més propera a la obtinguda isoconversionalment, considerada com la vertadera, ja que no requereix cap hipòtesis sobre el model de reacció per ser determinada.

$$\ln\left(\frac{\beta \cdot g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (26)$$

De forma equivalent es pot determinar el model cinètic associat a un curat isotèrmic, reordenant l'Equació 18 i representant $\ln[t/g(\alpha)]$ respecte a $1/T$. En aquest cas el pendent i l'ordenada en l'origen permeten obtenir directament l'energia d'activació i el factor de freqüència, respectivament.

6.2. Construcció del diagrama TTT

En un diagrama temps – temperatura – transformació (TTT) s'hi representen cadascun dels estats en els que es pot trobar el polímer, durant el seu curat, en funció de la temperatura i el temps. Així doncs, aquest diagrama és una eina molt útil per predir el comportament d'un termostable sota determinades condicions i fins i tot les condicions òptimes de curat.

La construcció del diagrama TTT es pot diferenciar en tres parts: primerament, l'obtenció del diagrama conversió – temperatura de transició vítria, posteriorment l'obtenció de les corbes isoconversionals de curat i, finalment, la corba de vitrificació.

La T_g del material augmenta al llarg del procés de curat des de T_{g0} , en l'estat inicial, fins a $T_{g\infty}$, quan està completament reticulat. Cal tindre present doncs, que en sistemes amb curat dual (dues etapes) la $T_{g\infty}$ de la primera etapa, corresponen a la temperatura de transició vítria intermèdia T_{gint} respecta al curat total, és al mateix temps la T_{g0} de la segona etapa. Així doncs, aquests seran els límits de temperatura que configuraran aquest diagrama, per sistemes de curat dual.

Per tal de construir el diagrama conversió – temperatura de transició vítria es pot establir experimentalment o mitjançant diferents models teòrics. La relació T_g - α s'ha determinat experimentalment en aquest treball mitjançant curats isotèrmics a diferents temps seguits d'un postcurat en el DSC on s'ha determinat la T_g i la calor residual, a partir de la qual s'ha calculat el grau de conversió.

Per tal de predir teòricament la relació entre la T_g i la α , s'ha utilitzat la de DiBenedetto, de les Equacions 27 i 28:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot \alpha}{1 - (1 - \lambda) \cdot \alpha} \quad (27)$$

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \quad (28)$$

on $\Delta C_{p\infty}$ i ΔC_{p0} són el increment de la capacitat calorífica, al passar la T_g mitjançant escalfament, del material sense i completament reticulat, respectivament. Les temperatures estan en graus Kelvin. Els subíndex ∞ i 0 corresponent a conversió total i zero, respectivament. [27][28]

Per una altra banda, les corbes isoconversionals s'han determinat a partir de les dades cinètiques isoconversionals i l'Equació 18, la qual estableix la relació entre el temps i la temperatura. Tal i com s'ha explicat anteriorment, una d'aquestes corbes correspon a la línia de gelificació, la conversió de la qual s'ha determinat mitjançant anàlisis TMA-DSC.

Finalment, es representa la corba de vitrificació. Aquesta està delimitada pels valors de T_{g0} i $T_{g\infty}$ i els temps de vitrificació determinats a partir de la relació α - T_g . Els dos primers valors són sempre constants i independents del temps de curat. No obstant, el valor de T_g sí que varia en el temps, tal i com ho fa el valor de la conversió. El temps de vitrificació s'ha determinat com el temps necessari per assolir una conversió determinada quan la temperatura de curat es fa igual a la T_g associada a aquesta conversió. La $_{gel}T_g$ s'ha establert com la temperatura a la que la gelificació i la vitrificació té lloc al mateix temps.

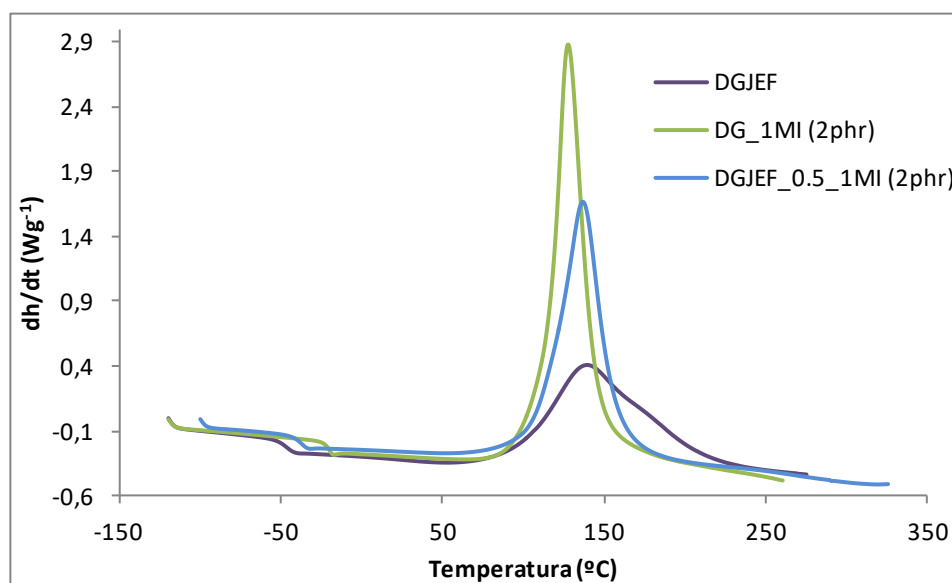
7. Resultats i discussions

7.1. Estudi preliminar

7.1.1. Curat dual amb 1-metilimidazole

En aquest primer estudi preliminar es va explorar la possibilitat de treballar amb 1MI com a iniciador de la segona etapa de curat, tal com s'havia fet en un estudi previ [12]. En aquell estudi es va observar que treballant amb dietilentriamina amb excés de DGEBA i 1MI, a baixa temperatura tenia lloc la condensació epoxi-amina i a més alta temperatura l'homopolimerització de la DGEBA iniciada per l'1MI.

En el *Gràfic 2* es compara el curat dinàmic de diferents formulacions de DGEBA amb i sense Jefamina, en alguns casos contenint 1MI. En un segon escombrat dinàmic (figura no mostrada) es va determinar la $T_{g\infty}$ d'aquests sistemes i es va comprovar que tots els sistemes estaven completament reaccionats, ja que no es detectava l'existència de calor residual. A la *Taula 3* es mostren les dades obtingudes a partir d'aquests dos assaigs calorimètrics.



Gràfic 2. Curat dinàmic de diferents formulacions de DGEBA i Jefamina

Es pot observar en el *Gràfic 2* com la condensació epoxi-amina té lloc de forma més lenta i en un rang de temperatures lleugerament superior a l'homopolimerització dels grups epòxids. A més a més, es pot veure que en el sistema amb excés de resina epoxi, DGJEF_0.5_1MI (2phr), presenta una situació intermèdia entre les dues anteriors i com no és possible diferenciar les dues etapes de curat, tenint probablement lloc primer part de

l'homopolimerització. D'acord amb aquest resultat es va decidir no treballar amb 1MI, sinó amb una base latent que alliberés l'1MI a més alta temperatura, permeten un curat dual. En la propera secció s'explora la possibilitat de treballar amb aquesta base latent.

En la *Taula 3* s'observa com el calor de reacció del procés l'homopolimerització i de policondensació es similar i proper als 90-100 kJ/ee que es el reportat per altres sistemes epoxídics equivalents [28][29]. Aquest resultat confirma que el curat es complet en totes les formulacions i que no queden grups epòxid sense reaccionar. També es pot observar com les T_g s i els ΔC_p s de la formulació amb un 50% d'excés de DGEBA, prenen, tal com era d'esperar, valors intermedis entre els de les formulacions pures DGJEF i DG_1MI (4phr). El fet de que la $T_{g\infty}$ del materials variï des de 54 fins a 177 °C, fa pensar que es possible obtenir una família de materials completament curats amb un ampli rang de propietats simplement canviant la seva composició entre les dues extremes.

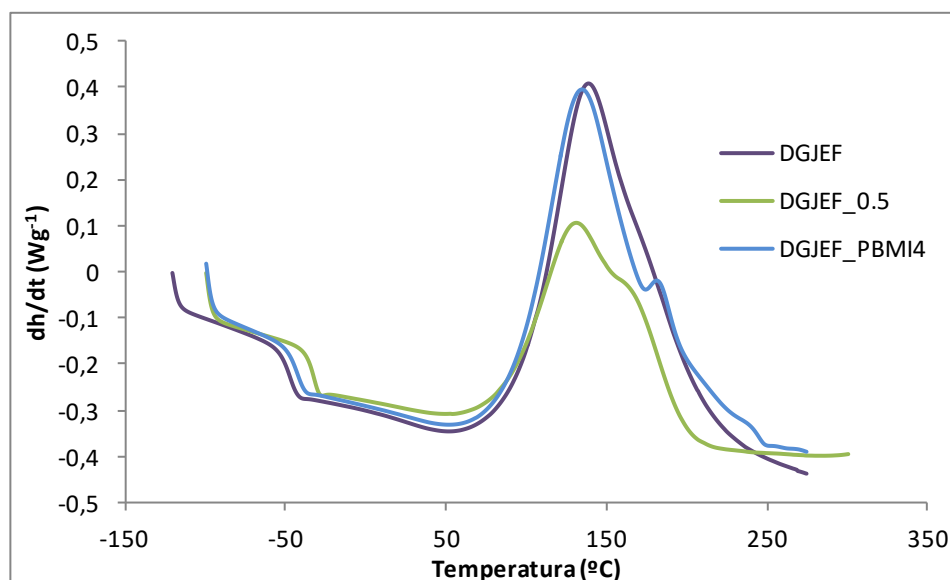
La *Taula 3* mostra com les T_g s augmenten i els ΔC_p s disminueixen durant el curat, d'acord amb l'augment de la densitat d'entrecreuament que té lloc duran aquest procés. Així mateix es pot observar com la formulació de DGEBA pura presenta una $T_{g\infty}$ molt més alta i un $\Delta C_{p\infty}$ molt més petit que la formulació DGJEF, degut a l'efecte plastificant que exerceix l'estructura flexible de la Jefamina i a la major densitat d'entrecreuament existint en al formulació de DGEBA pura.

Taula 3. Valors de T_g , ΔC_p i Δh de les diferents formulacions de DGEBA i Jefamina estudiades

FORMULACIÓ	T_{g0} (°C)	ΔC_{p0} (J/gK)	$T_{g\infty}$ (°C)	$\Delta C_{p\infty}$ (J/gK)	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGJEF	-47	0,570	54	0,329	344	99
DG_1MI (4phr)	-22	0,547	177	0,104	505	98
DGJEF_0.5_1MI (2phr)	-39	0,565	73	0,298	418	101

7.1.2. Curat dual amb la base latent

En primer lloc s'estudia l'efecte de la base latent i de l'excés de DGEBA sobre la policondensació epoxi-amina (primera etapa del curat). Diferents formulacions amb i sense base latent o excés de grups epoxi han sigut estudiats per DSC mitjançant dos escombrats consecutius, un primer que es mostra en el *Gràfic 3* i un segon a partir del qual s'ha determinat la $T_{g\infty}$ i s'ha determinat el calor residual en cas d'existir. En la *Taula 4* es resumeixen les dades calorimètriques obtingudes en aquests dos assaigs.



Gràfic 3. Curats dinàmics de formulacions de DGJEF amb i sense base latent o excés de DGEBA

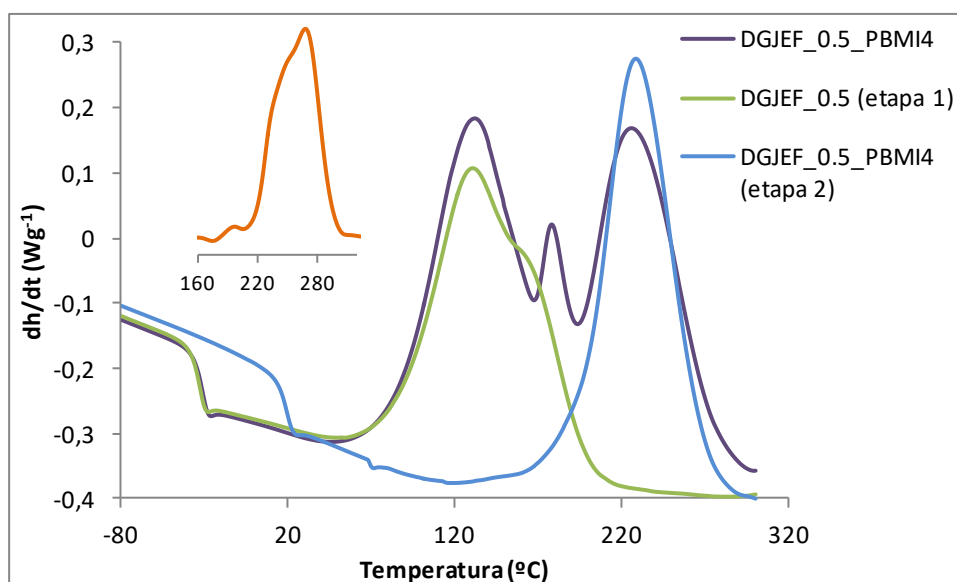
En el Gràfic 3 es pot observar que la base latent i l'excés de DGEBA pràcticament no modifiquen el perfil del procés de curat, respecte del que té lloc quan es té a la formulació només DGEBA i Jefamina. En la formulació DGJEF_PBMI4 s'observa també un petit ombro a alta temperatura, que es pot associar al procés de descomposició tèrmica de la base latent. A més a més, els calors de reacció (kJ/ee) de la Taula 4 suggereixen que el curat ha estat complet en tot els casos. La formulació DGJEF_0.5 presenta aproximadament la meitat de calor i una corba calorimètrica més petita que les formulacions estequiomètriques, degut a que l'excés de grups epòxids (la meitat dels totals) no reacciona durant la primera etapa del curat. Aquest fet confirma que la base latent no es activa durant la primera etapa del curat i que per tant el curat dual en dues etapes podrà ser perfectament seqüencial.

Taula 4. Valors de T_g , ΔC_p i Δh de formulacions DGJEF amb i sense excés de DGEBA o base latent

FORMULACIÓ	T_{go} (°C)	ΔC_{po} (J/gK)	T_{gao} (°C)	ΔC_{pao} (J/gK)	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGJEF	-47	0,565	53	0,342	344	99
DGJEF_0.5	-33	0,504	20	0,275	195	46
DGJEF_PBMI4	-43	0,490	52	0,367	321	96

En la Taula 4 es veu com les formulacions estequiomètriques presenten pràcticament la mateixa T_{gao} mentre que la formulació DGJEF_0.5 té una T_g més baixa degut a l'efecte plastificant de l'excés de DGEBA no reaccionat. S'espera per tant que aquesta darrera formulació sigui fàcilment conformable a temperatura ambient ja que presenta una T_g de 20°C.

Així doncs, resta estudiar la segona etapa del curat. Per això es compararà el curat dual dinàmic de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 amb el curat de la mateixa formulació després de la primera etapa de curat (curada a 90°C durant 240 min). També s'estudiarà el curat de la DGEBA pura amb la base latent. En el *Gràfic 4* es mostren els resultats obtinguts i a efectes de comparació també es mostra el curat dinàmic de la primera etapa en una formulació sense base latent.



Gràfic 4. Curats dinàmics duals i de la segona etapa. L'*inset* mostra el curat de la DGEBA pura amb 4 phr de base latent

En el *Gràfic 4* es pot observar com el curat d'una formulació DGJEF_0.5_PBMI4 presenta dos processos de curat ben diferenciats separats per un petit pic. Per comparació amb els curats on només té lloc un procés de curat, el pic a baixa temperatura es pot associar a la policondensació epoxi-amina (etapa 1) i el pic a alta temperatura amb la homopolimerització de l'excés de grups epòxids (etapa 2). El pic intermediari, tal com ja s'ha comentat en la discussió del *Gràfic 3*, es relaciona amb la descomposició de la base latent i l'alliberament del principi actiu l'1M. Fins que aquest darrer procés no té lloc, no es pot iniciar la segona etapa de curat.

En l'*inset* del *Gràfic 4* es mostra el curat de la DGEBA pura amb la base latent. Es pot observar com aquest procés té lloc a temperatura una mica més alta que la segona etapa de curat. Aquest resultat posa de manifest que la base latent és més activa en un medi on ja hi ha una xarxa epoxi-amina formada. Possiblement les amines terciàries i en major mesura els grups hidroxils formats durant la primera etapa de curat faciliten la descomposició de la base latent i activen el procés d'iniciació a més d'afavorir la regeneració de l'iniciador. [31]

En la *Taula 5* es recullen les dades calorimètriques obtingudes del estudi dels sistemes mostrats en la *Gràfic 3*. Els calors de recció (kJ/ee) posen novament en evidència que tots els processos de curat estudiats són complets, presentant valors d'entalpies properes als 100 kJ/ee els curats duals i als 50 kJ/ee cada etapa per separat.

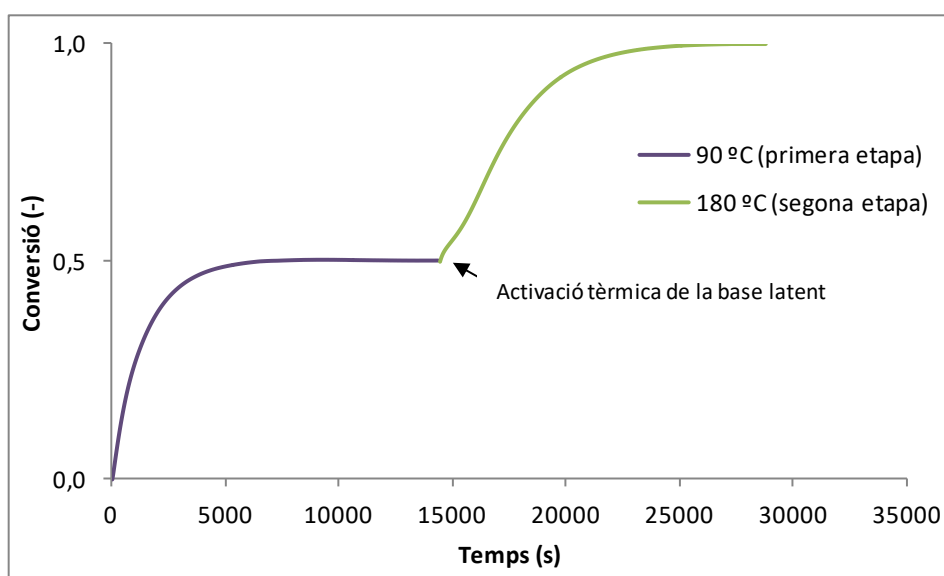
Taula 5. Valors des T_g , ΔC_p i Δh associats a les dues etapes curat i al curat dual i al sistema DG_PBMI4

FORMULACIÓ	T_{go} (°C)	ΔC_{po} (J/gK)	$T_{g\infty}$ (°C)	$\Delta C_{p\infty}$ (J/gK)	Δh (J/g)	Δh (kJ/ee)
DGJEF_0.5_PBMI4 (curat dual)	-47	0,565	85	0,271	407	101
DGJEF_0.5 (etapa 1)	-33	0,504	20	0,275	195	46
DGJEF_0.5_PBMI4 (etapa 2)	23*	0,45*	91	0,237	209**	52**
DG_PBMI4	-15	0,464	140	0,141	442	88

* Dades corresponents al final de la primera etapa de curat, és a dir, dades de l'estat intermedi

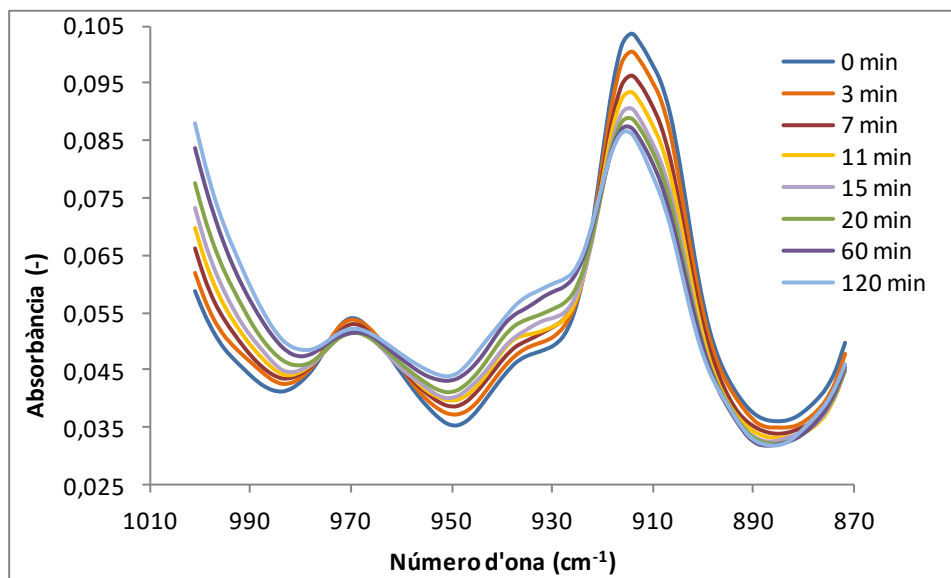
** Calor alliberada corresponent al segon procés de curat.

Com a darrera part de l'anàlisi i d'acord amb els resultats obtinguts per DSC dinàmic i de la simulació cinètica, es va realitzar el curat calorimètric de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 en dues etapes isotèrmiques, una primera a 90°C (condensació epoxi-amina) i una segona a 180°C (homopolimerització de l'excés de grups epoxi). En el gràfic conversió-temps, *Gràfic 5*, s'aprecia la seqüencialitat del procés i com les dues etapes el curat són completes, reaccionant tots els grups epoxi susceptibles de fer-ho. També s'observa que una vegada acabada la primera etapa, el material es suficientment estable per poder ser emmagatzemat i que la segona etapa no s'activa fins que no es produeix un augment de la temperatura.

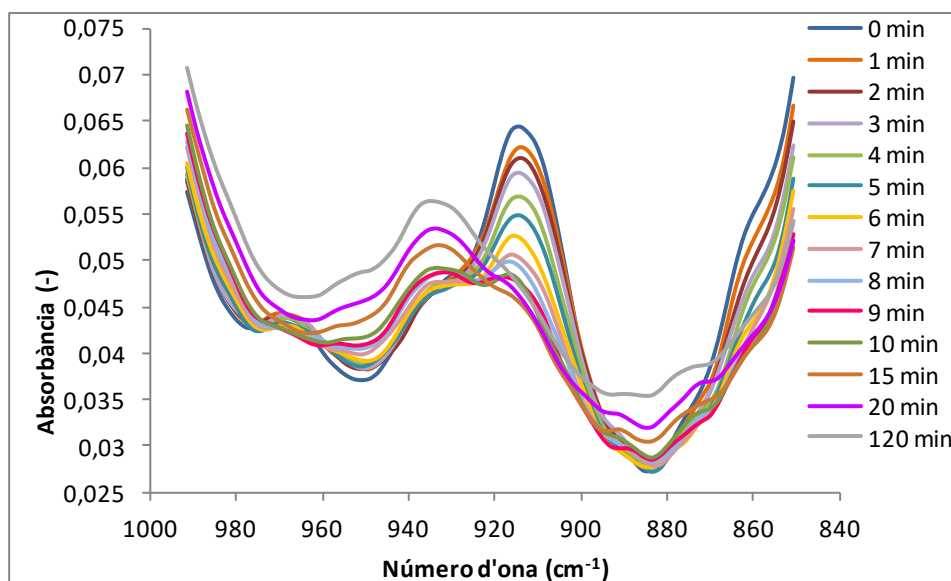


Gràfic 5. Evolució del curat isotèrmic de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4

Per tal de confirmar els resultats obtinguts per DSC s'ha realitzat el mateix estudi, però mitjançant FTIR, fent un seguiment del curat isotèrmic a partir de la disminució de la banda del grup oxirà a 915 cm^{-1} . La quantificació d'aquesta banda ha mostrat que després del curat a 90 °C ha desaparegut la meitat dels grups epòxids i com al final del curat a 180 °C aquest ha estat complet, havent desaparegut completament la banda a 915 cm^{-1} . En els *Gràfic 6* (etapa 1 a 90 °C) i *Gràfic 7* (etapa 2 a 180 °C) es presenta l'evolució dels espectres infraroig durant les dues etapes de curat.



Gràfic 6. Seguiment per FTIR de la primera etapa de curat a 90 °C del sistema DGJEF_0.5_PBM14



Gràfic 7. Seguiment per FTIR de la segona etapa de curat a 180 °C del sistema DGJEF_0.5_PBM14

Per tot el exposat en aquest estudi preliminar, es pot concluir que la metodologia proposta, consistent en una primera etapa de curat a temperatura moderada (90°C) seguida d'una segona etapa a temperatura més alta (180°C) iniciada per la descomposició tèrmica de una base latent, es un mètode robust per obtenir curats complets seqüencials, de forma controlada i amb una etapa intermèdia estable. Les propietats dels materials obtinguts poden modificar-se fàcilment canviant la composició de la mescla.

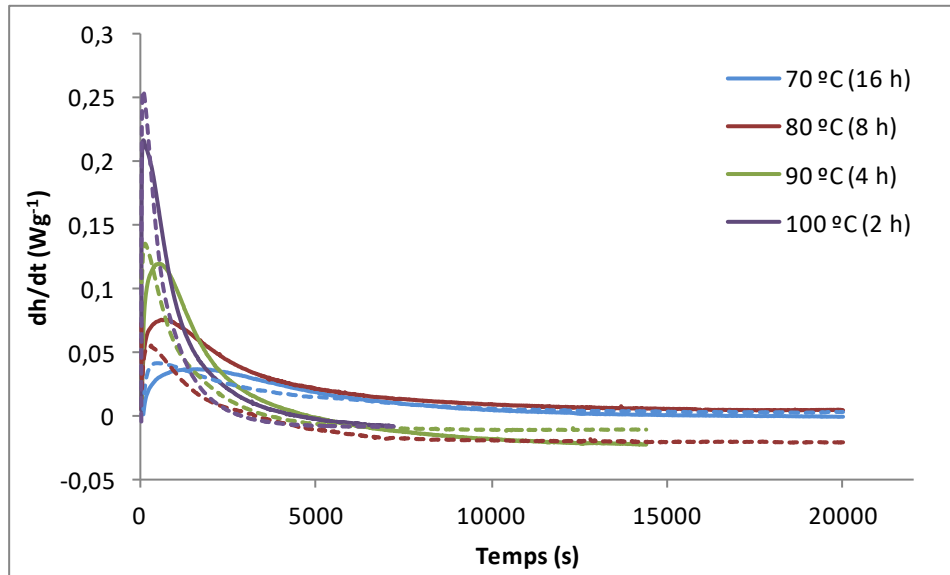
Aquesta metodologia es la que s'utilitzarà en aquest projecte per preparar una nova família de materials a partir de formulacions de DGEBA - Jefamina amb excés de DGEBA i una base latent sintetitzada en el nostre laboratori.

7.2. Cinètica

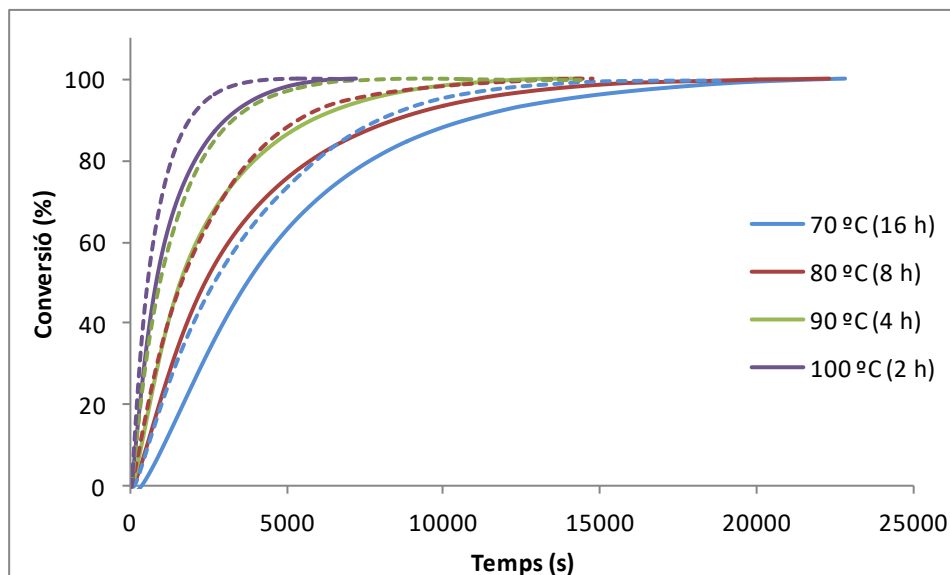
En aquesta secció s'estudiarà la cinètica de curat tal com s'ha explicat en els fonaments teòrics de l'apartat 6.1. Els diferents mètodes d'anàlisi s'aplicaran a les dues etapes de curat, tant en sistemes de curat dual, com en sistemes on només té lloc una de les dues etapes de curat i es compararan els resultats obtinguts. La cinètica de la segona etapa s'ha estudiat isotèrmica i dinàmicament i la de la primera només isotèrmicament degut al solapament existent entre la primera i la segona etapa en condicions dinàmiques (*Gràfic 4*).

Primera etapa de curat

La cinètica de la primera etapa de curat de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 s'ha comparat amb el sistema DGJEF mitjançant el mètode isoconversional isotèrmic. Aquest anàlisi s'ha fet isotèrmicament a les temperatures de 70, 80, 90 i 100 °C durant un temps suficientment llarg perquè la reacció fos completa. En els *Gràfic 8* i *Gràfic 9* es mostren els resultats experimentals d'aquest curats isotèrmics. Es pot observar, tal com era d'esperar, que a major temperatura de curat, més alt és el pic de calor alliberat i més ràpid reacciona la mescla. També es pot veure que la mescla que conté excés de resina epoxi reacciona a major velocitat, tot i presentar els dos sistemes un perfil de reacció molt similar. Possiblement, aquest fet és degut a que en la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 hi ha més grups epoxi en el medi i les amines tenen més facilitat en reaccionar. Tal com s'ha mostrat en l'estudi preliminar la base latent no participa en la primera etapa de curat.



Gràfic 8. Flux de calor isotèrmica de la primera etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF i les discontinües al DGJEF_0.5_PBMI4



Gràfic 9. Conversió isotèrmica de la primera etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF i les discontinües al DGJEF_0.5_PBMI4

Per aquests dos sistemes, a partir dels temps de reacció i les temperatures, mostrats en el Gràfic 9, s'han determinat els paràmetres cinètics isoconversionals a cada grau de conversió, utilitzant l'Equació 18. En la Taula 6 i Taula 7 s'hi mostren els resultats obtinguts.

Taula 6. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica del sistema DGJEF

α	E (kJ/mol)	$\ln \frac{g(\alpha)}{A}$ (min)	E/R (K)	r
0,1	70	-21,6	8440	0,9893
0,2	67	-20,3	8076	0,9895
0,3	65	-19,4	7845	0,9898
0,4	64	-18,7	7682	0,9901
0,5	63	-18,2	7562	0,9905
0,6	62	-17,8	7463	0,9908
0,7	61	-17,4	7387	0,9910
0,8	61	-17,1	7321	0,9909
0,9	60	-16,8	7265	0,9907

Taula 7. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica de la primera etapa de curat del sistema DGJEF_0.5_PBMI4

α	E (kJ/mol)	$\ln \frac{g(\alpha)}{A}$ (min)	E/R (K)	r
0,1	60	-18,9	7241	0,9976
0,2	59	-18,4	7167	0,9998
0,3	59	-18,0	7117	0,9998
0,4	59	-17,6	7078	0,9994
0,5	58	-17,3	7042	0,9988
0,6	58	-17,1	7018	0,9981
0,7	58	-16,9	6992	0,9976
0,8	58	-16,6	6959	0,9971
0,9	57	-16,3	6917	0,9951

En general, s'observa com l'ajust es molt bo per totes les conversions estudiades, presentant una lleugera millor regressió el sistema DGJEF_0.5_PBMI4. L'energia d'activació es manté bastant constant al llarg del curat, indicant que el mecanisme de reacció es quasi invariant. La lleugera disminució de l'energia d'activació a mesura que avança el curat, pot relacionar-se amb el caràcter autocatalític de la reacció de condensació epoxi-amina. El fet de que la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 presenta una energia d'activació una mica més baixa que la formulació DGJEF, està d'acord amb la menor velocitat de reacció observada per aquest darrer sistema (Gràfic 8 i Gràfic 9).

Finalment s'ha determinat el model cinètic, d'acord amb el caràcter autocatalític del curat. Per fer-ho s'ha utilitzat l'Equació 18 reordenada tal com s'explica en l'apartat 6.1.3. Els paràmetres cinètics obtinguts es mostren a la *Taula 8*.

Taula 8. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica

<i>n</i>	<i>m</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>A</i> (min ⁻¹)	<i>r</i>
DGJEF				
1,665	0,335	63	5·10 ⁷	0,9812
DGJEF_0.5_PBMI4				
1,654	0,346	57	7·10 ⁷	0,9997

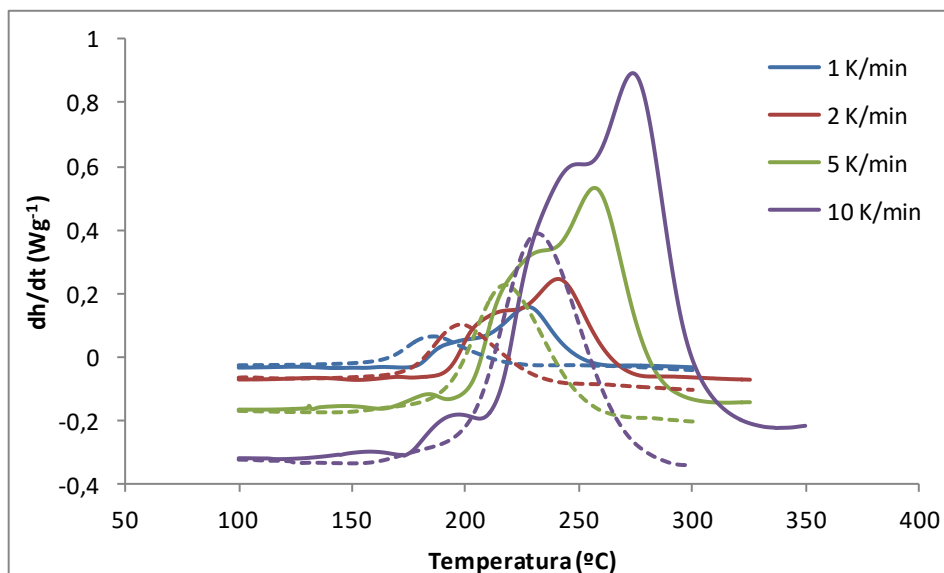
Es pot observar que les energies d'activació mitjanes són similars a la obtingudes isoconversionalment i que els coeficients de regressió propers a la unitat. Aquest dos resultats confirmen que els models cinètic obtinguts han de descriure correctament el curat. El paràmetre *m* posa de manifest novament el caràcter autocatalític de la reacció i està d'acord amb el perfil de reacció mostrat al *Gràfic 8*. Comparant les dues mesclures, s'observa que presenten paràmetres cinètics similars, tal com era d'esperar, ja que el procés de curat en ambdós casos presenta la mateixa naturalesa. Les petites diferències observades en els valors d'aquests paràmetres poden atribuir-se, no a canvis mecanístics, sinó al lleuger efecte accelerant que exerceix l'excés de grups epòxids sobre el curat.

Segona etapa de curat

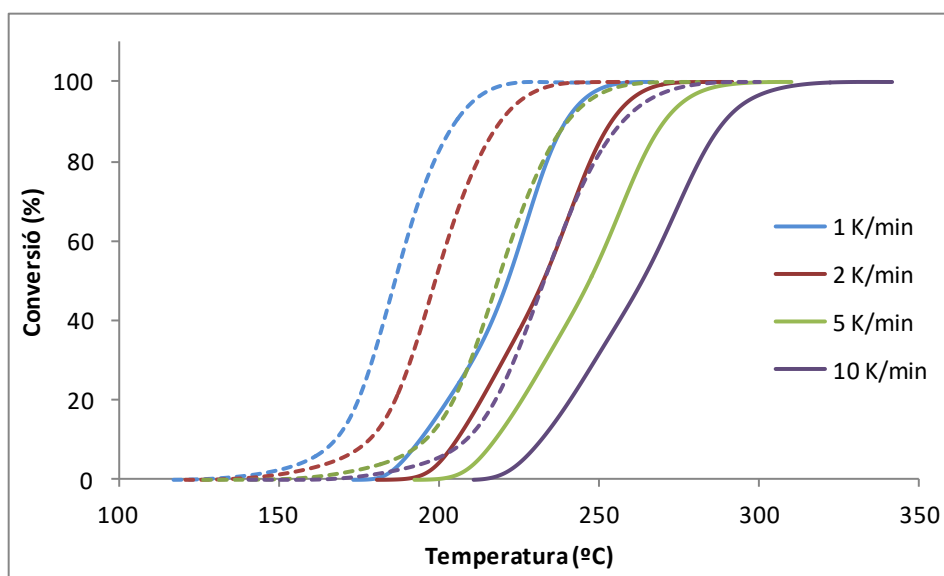
La cinètica de la segona etapa de curat de les formulacions DG_PBMI4 i DGJEF_0.5_PBMI4, s'han estudiat dinàmicament a les velocitats d'escalfament de 1, 2, 5 i 10 K/min. En el cas del sistema DGJEF_0.5_PBMI4, el curats dinàmics s'han fet a partir de mostres prèviament curades durant 240 min a 90°C (primera etapa de curat completada). El *Gràfic 10* i *Gràfic 11* mostren els resultats obtinguts.

En els gràfics es poden observar diferències significatives. Les formulacions en que prèviament al curat dinàmic ha tingut lloc la primera etapa de curat (DGJEF_0.5_PBMI4), el curat s'inicia i té lloc a temperatures molt inferiors que el sistema epoxi pur (DG_PBMI4). Aquest resultat suggereix que les espècies formades durant la condensació epoxi-amina exerceixen un efecte acceleratiu sobre la descomposició de la base latent i sobre l'homopolimerització aniónica dels grups epòxids. Els grups hidroxils i les amines terciàries formades durant la primera etapa són alguns dels responsables d'aquest comportament.

[30][31]



Gràfic 10. Flux de calor dinàmica de la segona etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DG_PBMI4 i les discontinües al DGJEF_0.5_PBMI4



Gràfic 11. Conversió dinàmica de la segona etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DG_PBMI4 i les discontinües al DGJEF_0.5_PBMI4

En el Gràfic 10 també s'observa com la corba calorimètrica del sistema DG_PBMI4 presenta tres pics, que temptativament, en ordre creixent de temperatura, poden assignar-se a la descomposició tèrmica de la base latent, a l'homopolimerització induïda per aquesta i a l'homopolimerització tèrmica. Per contra, la formulació DG_PBMI4 presenta un curat més homogeni en un sol pas, degut possiblement a les espècies formades durant la primera etapa, que afavoreixen el curat dels grups epòxids. En aquest sistema no s'aprecia el procés de descomposició de la base latent, ja que aquest té lloc de forma quasi simultània a l'homopolimerització.

A partir de les temperatures de curat i les velocitats d'escalfament del *Gràfic 11*, s'ha determinat la cinètica isoconversional KAS, utilitzant l'*Equació 23*. Els valors dels paràmetres cinètics obtinguts per cada grau de conversió es mostren a la *Taula 9* i a la *Taula 10*.

Taula 9. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema DGJEF_0.5_PBMI4

α	E (kJ/mol)	$\ln \frac{AR}{g(\alpha)E}$ (min)	E/R (K)	$\ln \frac{g(\alpha)}{A}$ (min)	r
0,1	89	12,3	10749	-21,5	0,9998
0,2	90	12,1	10790	-21,4	0,9998
0,3	89	11,8	10749	-21,1	0,9998
0,4	89	11,5	10693	-20,8	0,9999
0,5	88	11,3	10639	-20,6	0,9999
0,6	88	11,1	10592	-20,4	0,9999
0,7	88	10,9	10552	-20,2	0,9999
0,8	87	10,7	10517	-20,0	0,9999
0,9	87	10,6	10481	-19,8	0,9999

Taula 10. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema DG_PBMI4

α	E (kJ/mol)	$\ln \frac{AR}{g(\alpha)E}$ (min)	E/R (K)	$\ln \frac{g(\alpha)}{A}$ (min)	r
0,1	114	17,0	13696	-26,5	0,9966
0,2	115	17,0	13835	-26,6	0,9968
0,3	116	17,1	14006	-26,7	0,9966
0,4	118	17,3	14203	-26,9	0,9961
0,5	119	17,4	14342	-26,9	0,9957
0,6	119	17,1	14340	-26,7	0,9957
0,7	118	16,7	14199	-26,2	0,9961
0,8	116	16,0	13971	-25,6	0,9966
0,9	114	15,4	13728	-24,9	0,9970

A la *Taula 9* i a la *Taula 10* s'hi pot observar les bones regressions que presenten les dues formulacions estudiades i com l'energia d'activació es manté quasi constant durant tot el curat. El fet de que l'energia d'activació de la formulació DG_PBMI4 sigui constant, malgrat tenir aparentment una cinètica complexa (tres pics en el curat dinàmic), posa en evidència que els dos processos d'homopolimerització observats són, des de el punt de vista cinètics, equivalents.

Comparant els dos sistemes estudiats, es pot observar com la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 presenta energies d'activació clarament més baixes, d'acord amb l'efecte acceleratiu observat, atribuït a algunes espècies formades durant la primera etapa.

La comparació de les energies d'activació de les dues etapes de curat, mostra com la policondensació epoxi-amina (primera etapa, *Taula 6* i *Taula 7*) presenten valors més baixos que l'homopolimerització (segona etapa, *Taula 9* i *Taula 10*), tal com era d'esperar per la capacitat que tenen els sistemes epoxi-amina de reaccionar a temperatures relativament baixes.

En la *Taula 11* es mostra el model cinètic autocatalític i els paràmetres cinètics associats, determinats utilitzant l'Equació 26, tal com s'ha explicat a la secció teòrica.

Taula 11. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica

<i>n</i>	<i>m</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>A</i> (min ⁻¹)	<i>r</i>
DGJEF_0.5_PBMI4				
1,482	0,518	87	5·10 ²³	0,9997
DG_PBMI4				
1,670	0,327	113	2·10 ²⁹	0,9931

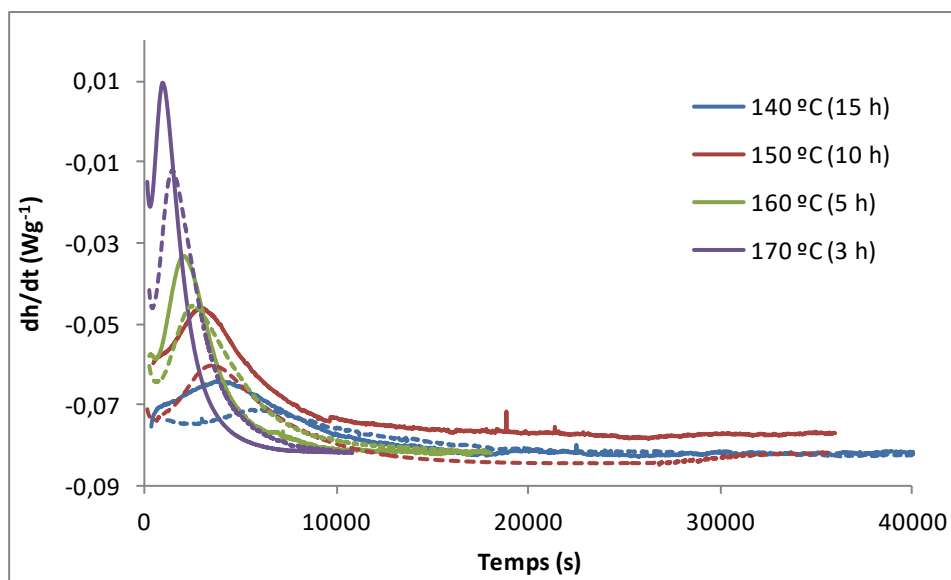
A partir dels resultats de la taula, queda en evidència la bona regressió de l'ajust cinètic, la similitud dels paràmetres mitjans obtinguts i els isoconversionals i que el sistema DGJEF_0.5_PBMI4 presenta un caràcter autocatalític superior (major paràmetre *m*) que el DG_PBMI4. Igual que en l'anàlisi isoconversional, la segona etapa de curat presenta energies d'activació clarament inferiors que l'homopolimerització pura.

D'acord amb tot el discutit es pot concloure que la descomposició de la base latent es l'etapa determinat de la segona etapa de curat i que aquesta es mostra fortament influenciada per les espècies formades durant la primera etapa.

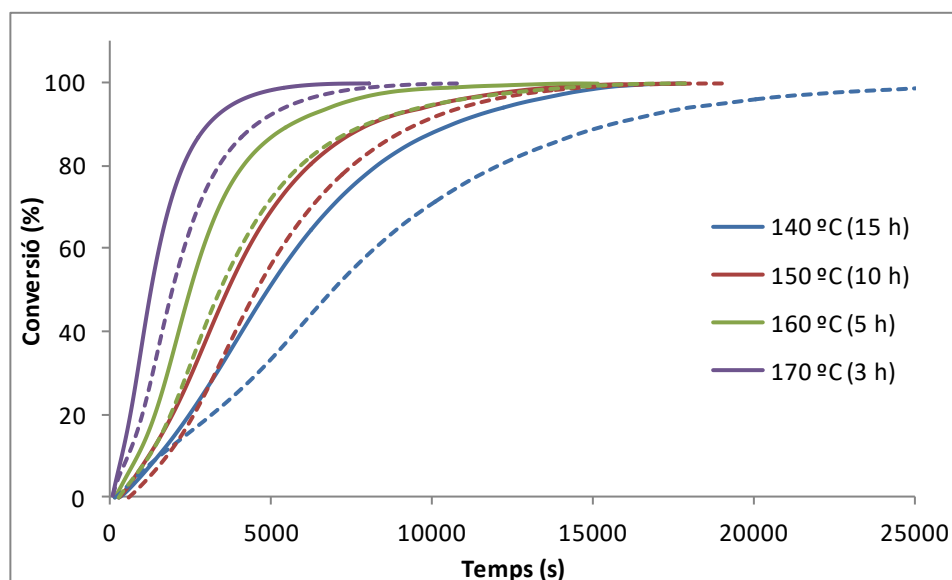
Segona etapa de curat. Descomposició tèrmica o UV-induïda de la base latent

Tenint en compte que la base latent es pot activar tant tèrmicament com per irradiació, s'ha estudiat la cinètica de la segona etapa de curat de la mescla DGJEF_0.5_PBMI4ITX activant-la amb irradiació UV. La irradiació s'ha realitzat abans de la primera etapa de curat i la cinètica isotèrmicament a les temperatures de 140, 150, 160 i 170 °C en materials prèviament curats durant 240 min a 90 °C (primera etapa finalitzada). Els resultats obtinguts s'han comparat amb els del mateix sistema, DGJEF_0.5_PBMI4, activat tèrmicament.

En el *Gràfic 12* i *Gràfic 13* es mostren respectivament l'evolució del flux de calor, Δh , i de la conversió al llarg del temps, durant els curats isotèrmics a diferents temperatures. Malgrat els dos sistemes d'activació presenten perfils de reacció similars, les formulacions prèviament irradiats reaccionen més ràpidament arribant a la conversió completa a temps més curts. En les corbes calorimètriques també s'observa un petit pic associat possiblement a la descomposició/activació de la base latent, que actua com a etapa determinat del curat, ja que fins que aquest procés no té lloc no s'inicia pròpiament el curat. El fet de que tant en sistemes irradiats com no irradiats s'observi aquest pic, suggereix que l'activació de la base en mostres irradiades, també requereixen d'una certa temperatura. Aquest resultat malgrat pugui semblar no ser molt beneficiós, com a mínim garanteix que les mostres irradiades no s'activaran durant el seu emmagatzemen.



Gràfic 12. Curat isotèrmic de la segona etapa. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX (activació UV) i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4 (activació tèrmica)



Gràfic 13. Conversió isotèrmica de la segona etapa. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX (activació UV) i les discontinües al DGJEF_0.5_PBMI4 (activació tèrmica)

Els paràmetres cinètics isotèrmics isoconversionals i els associats a la determinació del model autocatalític del sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX (activat amb llum UV) es recullen a la Taula 12. Novament les bones correlacions obtingudes suggereixen que les dades cinètiques són correctes. Es pot observar com les energies d'activació són molt més baixes que les obtingudes prèviament per aquest mateix sistema activat tèrmicament (Taula 9 i Taula 11). Aquest resultat és consistent amb la major velocitat de reacció del sistema irradiat. L'anàlisi cinètic isotèrmic (resultats no mostrats) associat al curat de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 (només activada tèrmicament) mostra resultats equivalents als obtinguts de forma dinàmica.

En quan al model cinètic només s'observen petites diferències entre les formulacions irradiades i sense irradiar, tal com es pot esperar en sistemes on el mecanisme de reacció ha de ser similar un cop la base ha sigut alliberada. L'augment observat en les energies d'activació isoconversionals durant el curat possiblement pot relacionar-se amb petits canvis cinètics associats a l'activació de base.

Dels resultats mostrats en aquest apartat, es pot concloure que irradiar amb llum UV pot ser una alternativa per estalviar temps i fins i tot energia si es disminueixen les temperatures de curat. A més a més cal esperar que després de la irradiació les formulacions siguin perfectament estables i que el sistema no s'activi fins que no sigui escalfat.

Finalment comentar que els paràmetres cinètics obtinguts, s'han utilitzat per determinar el temps necessaris de curat per assolir un curat complet. Aquest temps han sigut utilitzats per preparar les mostres en l'estufa i per alguns curats fets en el DSC.

Taula 12. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional i autocatalítica isotèrmica del sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX

α	E (kJ/mol)	$\ln \frac{g(\alpha)}{A}$ (min)	E/R (K)	r
0,1	20	-2,5	2354	0,9955
0,2	27	-4,4	3261	0,9959
0,3	32	-5,6	3862	0,9950
0,4	36	-6,5	4303	0,9950
0,5	39	-7,2	4637	0,9954
0,6	41	-7,7	4894	0,9958
0,7	42	-8,1	5082	0,9959
0,8	43	-8,4	5231	0,9960
0,9	44	-8,5	5342	0,9960
n	m	E (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	r
1,383	0,617	40	$7 \cdot 10^3$	0,9885

7.3. Caracterització tèrmica

En aquesta secció s'analitzen les propietats tèrmiques dels materials abans i al final de les dues etapes de curat i algunes dades característiques del curat. Mitjançant calorimetria, s'han calculats els valors de les T_g s i les ΔC_p s i les calors alliberades durant el transcurs de la reacció de curat en el DSC, recollits a la *Taula 13*. Malgrat que en alguns casos s'han realitzat estudis dinàmics i isotèrmics, els resultats mostrats en la *Taula 13* corresponen només a curats isotèrmics. Està acceptat que isotèrmicament les condicions de reacció estan més controlades i que no poden tenir lloc reaccions indesitjades com la degradació tèrmica o simplement l'activació tèrmica del curat a altes temperatures. A més a més, aquest tipus de resultats seran més comparables amb els que s'obtindran posteriorment amb materials preparats isotèrmicament a l'estufa.

*Taula 13. Paràmetres tèrmics de les mescles analitzades**

FORMULACIÓ	T_{go} (°C)	ΔC_{po} (J/gK)	T_{gint}^* (°C)	ΔC_{pint}^* (J/gK)	$T_{g\infty}^*$ (°C)	$\Delta C_{p\infty}^*$ (J/gK)	Δh_1^{**} (kJ/ee)	Δh_2^{**} (kJ/ee)	Δh_{tot}^{**} (kJ/ee)
DGJEF	-47	0,565	49	0,337			99	-	99
DGJEF_0.25_PBMI4	-38	0,455	36	0,431	71	0,333	77	24	101
DGJEF_0.5_PBMI4	-32	0,519	23	0,450	89	0,291	49	52	101
DGJEF_0.75_PBMI4	-21	0,508	7	0,389	98	0,266	34	68	102
DGJEF_0.9_PBMI4	-16	0,483	-7	0,473	113	0,264	6	77	83
DG_PBMI4	-14	0,470	-	-	132	0,128	-	83	83

*Les dades *int* s'han mesurat després de la primera etapa de curat i les ∞ després de la segona (curat complet).

**Els acrònims 1, 2 corresponen a les calors alliberades en les etapes de curat 1 (240 min a 90°C) i 2 (240 min a 180°C) i tot a la suma d'aquestes dues calors. .

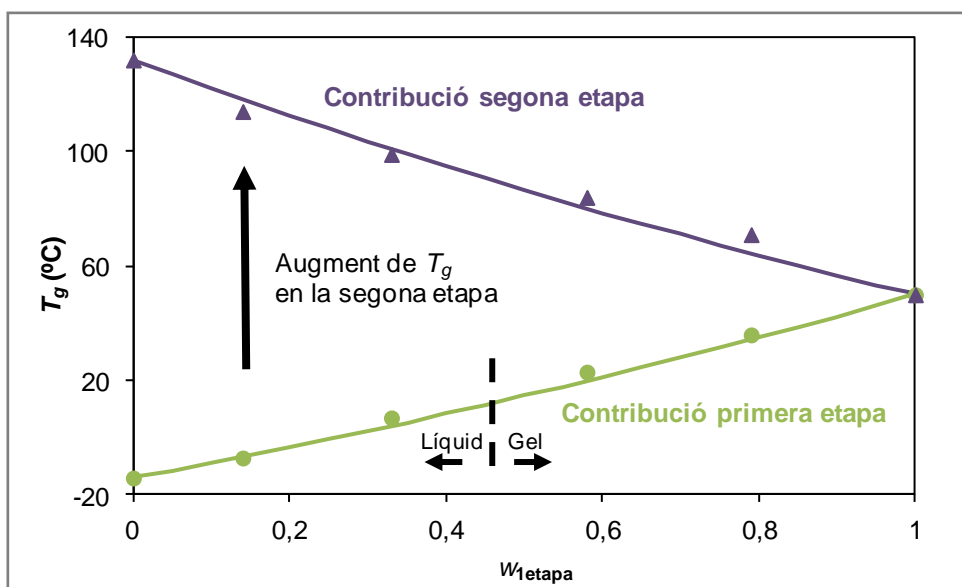
El fet del que els calors totals de curat (*Taula 13*) siguin propers a 90-100 kJ/ee, [28][29] suggereix que els sistemes estan completament reaccionats. Aquest resultat s'ha confirmat amb un postcurat, en que no s'ha observat calor residual i mitjançant FTIR on s'ha vist que la banda de grup epoxid a 915 cm⁻¹ ha desaparegut completament. Per altra banda, les calors parcials de cada etapa de curat, tenen aproximadament el valors que els pertoca, d'acord amb la composició de la formulació, si tots el grups epoxid susceptibles de fer-ho, han reaccionat.

En la *Taula 13* s'observa també com les T_g s i les ΔC_p s varien regularment entre els valors de les formulacions pures amb una sola etapa de curat (condensació epoxi amina i homopolimerització epoxi). En el material intermedi la T_g disminueix i l' ΔC_p augmenta a mesura que augmenta el contingut de DGEBA en la mescla, degut a que l'excés d'aquest component sense reaccionar exerceix un fort efecte plastificant sobre la part reticulada. Al

final de la segona etapa de curat s'observa un efecte contrari, la T_g augmenta i ΔC_p disminueix en augmentar l'excés de grups epòxids en la formulació. Aquest resultat està relacionat amb l'augment de la densitat d'entrecreuament en homopolimeritzar la DGEBA i amb l'elevada flexibilitat de la Jefamina, que tendeix a disminuir-la, especialment en formulacions riques en Jefamina. En conseqüència el reticle epoxi-amina pur presenta baixa T_g i l'homopolímer epoxi alta T_g .

En el Gràfic 14 es mostren les T_g s dels materials intermedis i finals en funció de la composició, així com la composició crítica mínima necessària perquè el material gelifiqui durant la primera etapa de curat ($w_{1etapa} = 43,5\%$). Es destaca el fort augment que experimenta la T_g durant la segona etapa del curat, especialment en formulacions amb excés de DGEBA. També es pot veure la gran versatilitat dels materials preparats, ja que aquests poden estar o no gelificats al final de la primera etapa i molt o poc entrecreuats al final de la segona etapa de curat.

El Gràfic 14 mostra també com les T_g s experimentals presenten valors molt similars als teòrics obtinguts mitjançant l'equació de Fox. D'acord amb aquests resultats, es pot concloure que aquesta equació és una eina útil per predir la T_g d'aquest tipus de sistemes en funció de la composició i les T_g s de les formulacions pures.



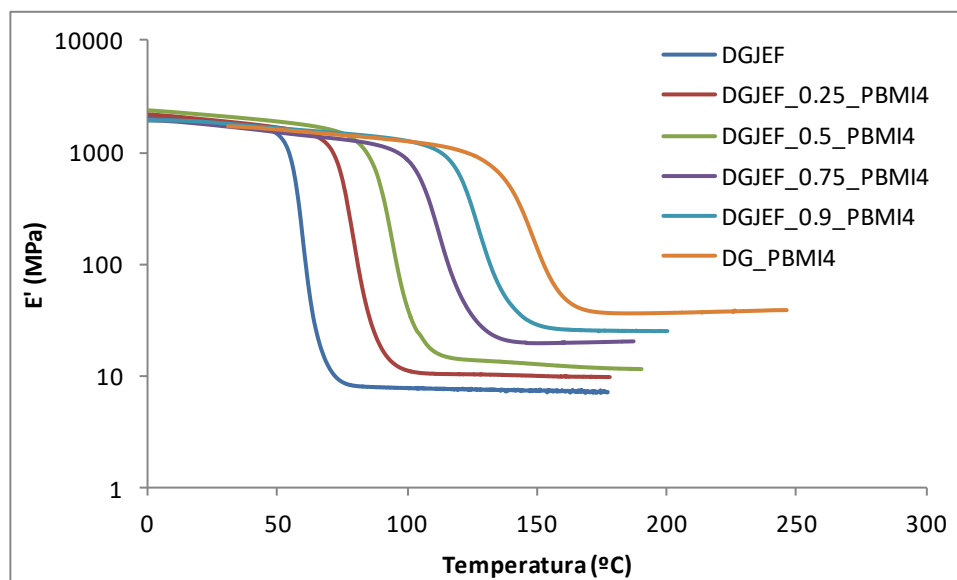
Gràfic 14. Temperatura de transició vítria dels diferents sistemes estudiats i composició crítica de gelificació. Les línies contínues corresponen a l'equació de Fox i els punts als valors experimentals

7.4. Anàlisi termomecànica

7.4.1. Determinació del mòdul d'emmagatzament (E'), el mòdul de pèrdues (E'') i el factor de pèrdues ($\tan \delta$)

En aquesta secció s'estudien les propietats dinamomecàniques de tots els materials preparats, assajats a la freqüència d'1 Hz mitjançant experiments dinàmics a una velocitat d'escalfament de 3 °C/min. Cal assenyalar que s'han analitzat tots els materials completament curats (després de la segona etapa) i els materials intermedis que havien gelificat durant la primera etapa.

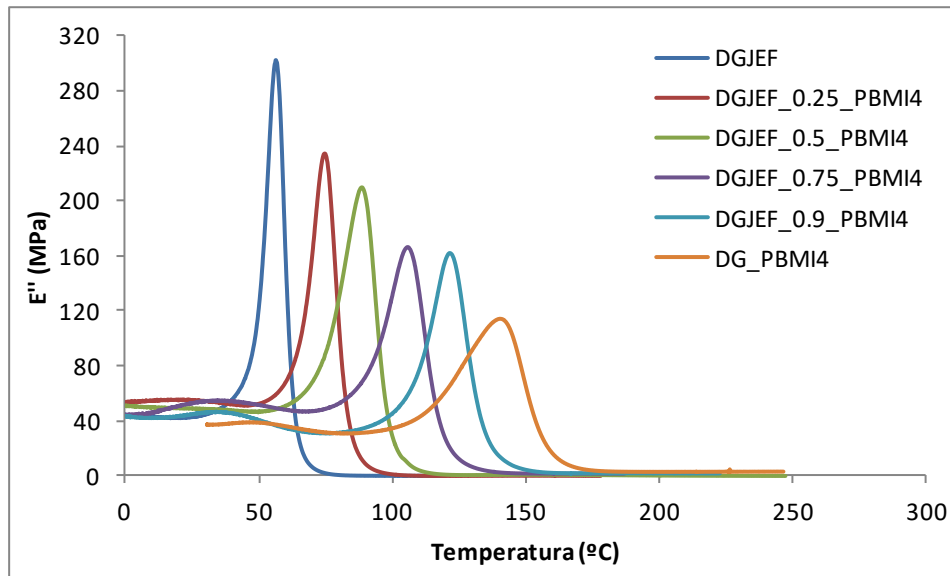
Els resultats obtinguts es mostren en el *Gràfic 15*, *Gràfic 16* i *Gràfic 17* per les mostres completament curades i en la *Taula 14* per tots els materials estudiats. En general, s'observa com totes les corbes DMA es desplacen a altes temperatures en augmentar el contingut en resina epoxi, tal i com ja s'havia vist amb les T_g s calorimètriques. Aquest resultat pot relacionar-se novament en el major entrecreuament i rigidesa de les mostres riques amb DGEBA.



Gràfic 15. Mòdul d'emmagatzemament respecte a la temperatura de les mostres estudiades

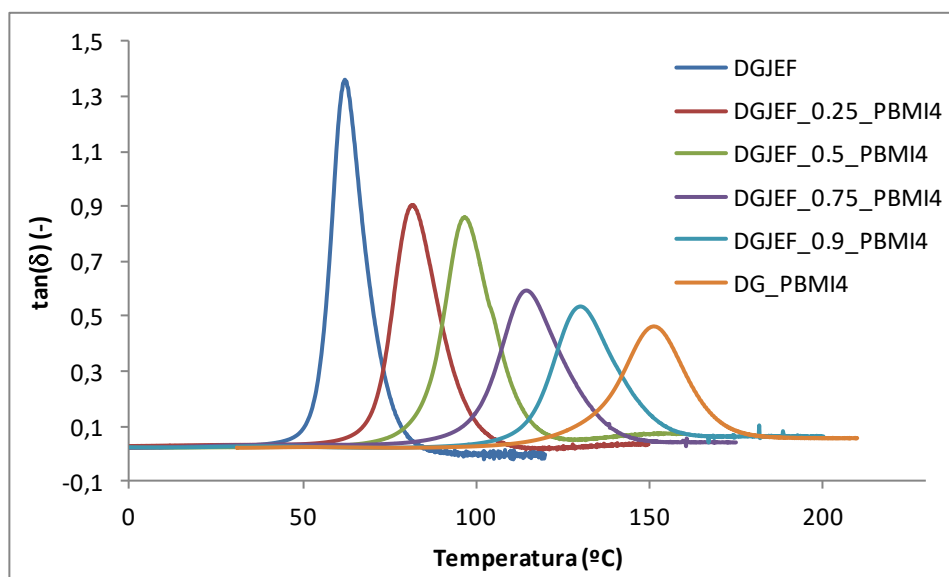
En el *Gràfic 15* i en la *Taula 14* es veu com el mòdul E' relaxat (mesurat a $T_{\tan \delta} + 50$ °C) disminueix significativament en augmentar el contingut de Jefamina, degut a la disminució de l'entrecreuament. [30] Tal com ja s'ha dit la Jefamina condueix a reticles amb menys punts d'entrecreuament per unitat de massa.

El menor entrecruament de les mostres riques en Jefamina també queda evidenciat en les corbes del mòdul de pèrdues i del factor de pèrdues en front de la temperatura. En elles es pot observar com en augmentar el contingut d'amina augmenta la intensitat dels pics, senyal de que el material té la mobilitat molt menys restringida.



Gràfic 16. Mòduls de pèrdues respecte la temperatura de les mostres estudiades

Tal com era d'esperar els màxims de les corbes $E''-T$ i $\tan \delta-T$ mostren la mateixa tendència, en variar la composició, que la T_g calorimètrica, presentant les primeres corbes valors molt similars als de T_g i les segones valors uns 10-15 °C superiors per l'efecte de la freqüència. Aquest comportament el presenten tant els materials completament curats com els gelificats durant la primera etapa (Taula 14).



Gràfic 17. Factor de pèrdues respecte a la temperatura de les mostres estudiades

Taula 14. Paràmetres de l'anàlisi dinamomecànic dels material curats completament (part esquerra) i de dues formulacions intermèdies gelificades (part dreta)

FORMULACIÓ	$T_{\tan\delta}$ (°C)	$T_{E''}$ (°C)	E' (MPa)	$T_{\tan\delta}$ (°C)	$T_{E''}$ (°C)
DGJEF	62	56	8	-	-
DGJEF_0.25_PBMI4	81	74	10	55	46
DGJEF_0.5_PBMI4	96	88	13	42	31
DGJEF_0.75_PBMI4	114	105	19	-	-
DGJEF_0.9_PBMI4	129	120	26	-	-
DG_PBMI4	150	139	37	-	-

7.4.2. Determinació de la α_{gel}

L'estat de gel és un dels estats més característics pels que pot passar un polímer durant el seu curat i té una importància cabdal en el seu processat, ja que representa un estat a partir del qual el material deixa de ser processable. A més a més en sistemes duals l'existència o no de gelificació durant la primera etapa de curat condicionarà la conformabilitat del material intermedi. Així doncs, és de gran interès conèixer el grau de conversió del material una vegada s'ha arribat a aquest estat. Aquesta conversió, per policondensacions epoxi-amina, es pot determinar teòricament aplicant l'equació de Flory -Stockmayer (Equació 10) o de forma experimental, tal com s'ha explicat a la secció 5.4.4.

Amb els temps de gel determinats per TMA i les conversions calorimètriques, s'ha determinat la conversió de gelificació experimental i s'ha comparat amb la teòrica, tal i com es mostra en la *Taula 15*.

Taula 15. Conversions a la gelificació i temps de gel durant la primera etapa de curat de les formulacions estudiades

FORMULACIÓ	α_{gel} teòric	α_{gel} experimental	t_{gel} (min)
DGJEF	0,577	0,650	60,57
DGJEF_0.25_PBMI4	0,500	0,56	39,26
DGJEF_0.5_PBMI4	0,408	0,450	31,16
DGJEF_0.75_PBMI4	0,289	No gelifica	-
DGJEF_0.9_PBMI4	0,183	No gelifica	-
DG_PBMI4	0,200 – 0300 [*]	0,200	13,41

*Valor referenciat a la literatura per sistemes similars. La α_{gel} teòrica de la homopolimerització epoxi, al ser una poliaddició, no es fàcil d'estimar ja que depèn de múltiples factors, com ara són les reaccions de transferència, la quantitat d'iniciador emprat i a regeneració del mateix [20][32]

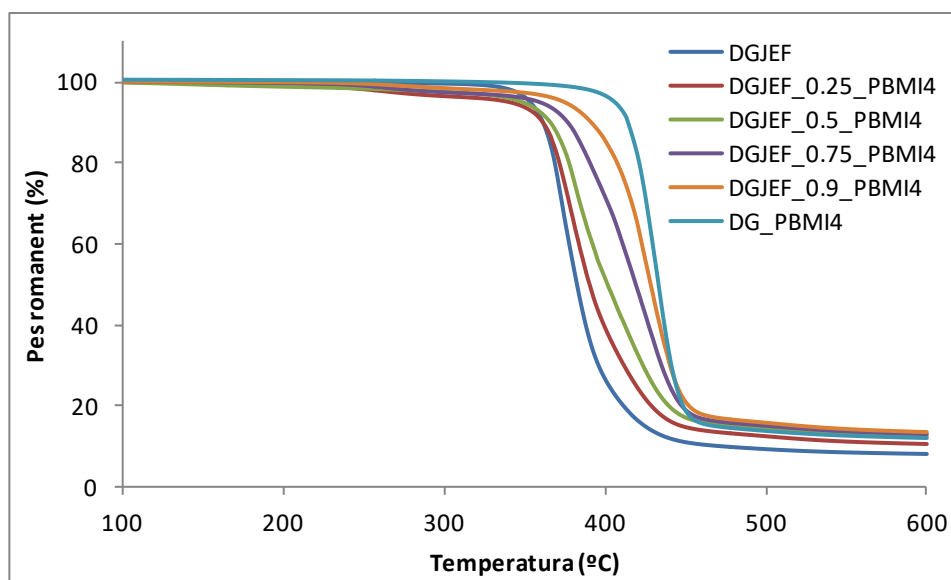
A partir dels resultats obtinguts s'observa que a mesura que disminueix la quantitat de Jefamina, també ho fa el temps i la conversió a la gelificació. També s'observa que formulacions més riques en DGEBA que la DGJEF_0.75_PBMI4 no gelifiquen. Quan α_{gel} teòric es superior a la màxima conversió de grups epòxids que pot assolir-se en la primera etapa el material no gelifica. Els materials intermedis que no varen gelificar presentaven una consistència de líquid adhesiu enlloc de sòlida, i tal com s'ha dit no es van poder preparar provetes pels assaigs de DMA. En general incrementar el temps de gel i fins i tot tenir materials que no gelifiquin durant la primera etapa de curat pot ser útil quan es requereix que els materials siguin processables durant temps llargs.

En la *Taula 15* també s'observa que les conversions a la gelificació experimentals són una mica superiors que les teòriques, possiblement degut a les reaccions intramoleculares, ja observats per altres autors en sistemes epoxi-amina equivalents. [33]

Finalment comentar que els materials que no han gelificat durant la primera etapa ho fan a la segona igual que la resina epoxi pura, que gelifica a conversions més baixes, d'acord amb que el seu curat segueix un mecanisme de poliaddició.

7.5. Caracterització de la degradació tèrmica

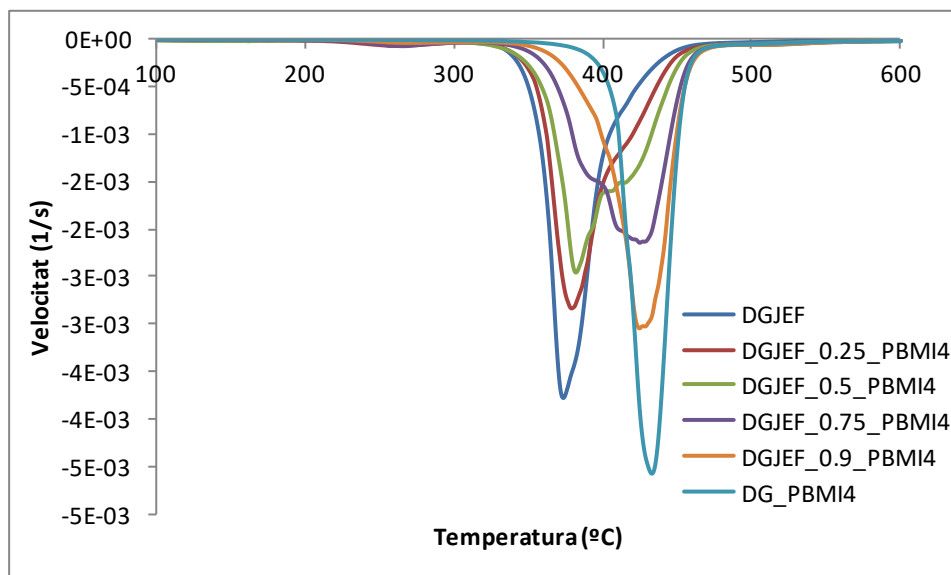
La caracterització de la degradació tèrmica s'ha realitzat utilitzant l'anàlisi termogravimètric explicat en la secció 5.4.3. Aquest ha permès determinar com degraden els materials curats completament a mesura que s'augmenta la temperatura. Les corbes de pèrdua de pes enfront de la temperatura es mostren en el *Gràfic 18* per a tots els sistemes estudiat.



Gràfic 18. Pèrdua de la massa en front la temperatura

En el gràfic s'observa que a mesura que disminueix la quantitat de Jefamina a la mescla i, conseqüentment, augmenta la de DGEBA, el material guanya estabilitat tèrmica, degradant a temperatures més altes. Aquest fet, es pot relacionar amb el major entrecreuament dels materials rics amb DGEBA i amb la baixa estabilitat dels enllaços C-N, existents només en les formulacions que contenen Jefamina.

Si bé ja s'intueix en el *Gràfic 18*, les corbes de velocitat de degradació del *Gràfic 19*, mostren amb claredat que el procés de degradació té lloc en dos passos. Per comparació amb els reticles purs, el primer procés a baixa temperatura es pot atribuir majoritàriament a la degradació del reticle epoxi-amina i el segon al del homopolímer epoxídric.



Gràfic 19. Velocitat de pèrdua de massa enfront de la temperatura

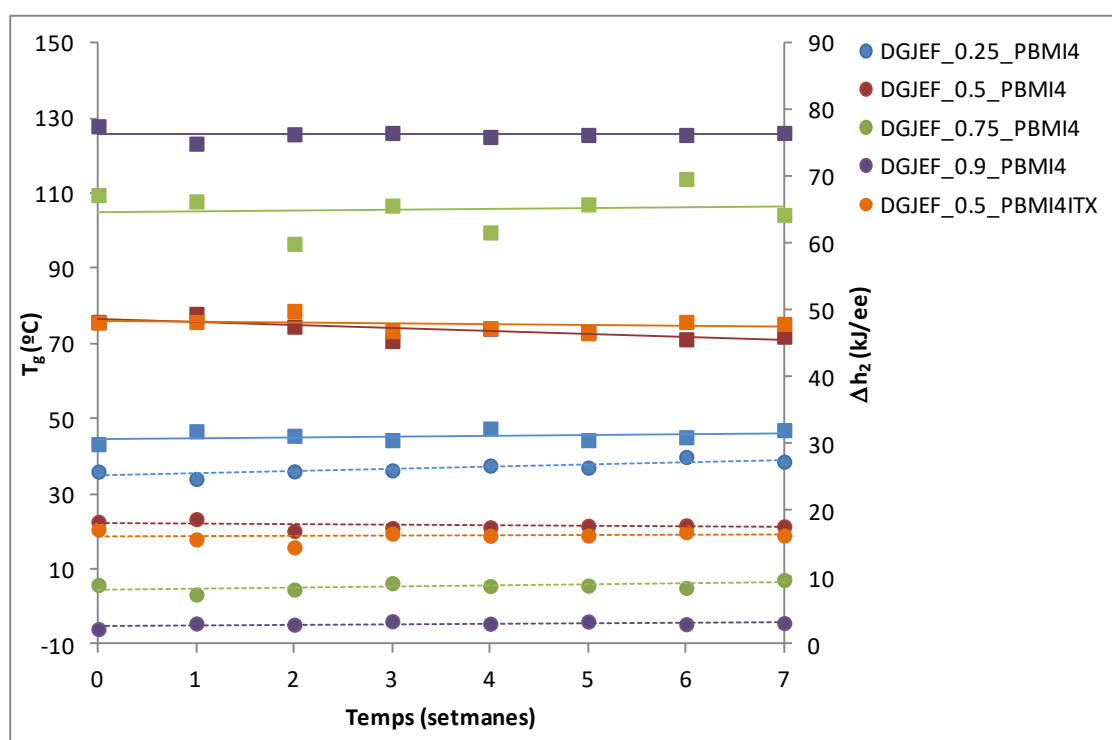
A la *Taula 16* es resumeixen les dades més característiques del procés de degradació tèrmica de tots els sistemes estudiats. Es pot observar novament com la degradació ha tingut lloc en dues etapes, i com la fracció massica atribuïda a cada una d'elles, equival aproximadament a la fracció reaccionada en cada etapa del curat (*Taula 16*). També es pot observar com les temperatures de màxima velocitat de pèrdua de pes dels dos processos de descomposició es corresponen amb la dels reticles purs.

Taula 16. Temperatures de màxima velocitat de degradació i fraccions massiques de pes perdut a cada etapa de descomposició

FORMULACIÓ	$T_{m\grave{a}x,1}$ (°C)	$W_{1^a\ deso}/W_{tot}$ (%)	$T_{m\grave{a}x,2}$ (°C)	$W_{2^a\ deso}/W_{tot}$ (%)
DGJEF	375	100	-	-
DGJEF_0.25_PBMI4	377	65	410	35
DGJEF_0.5_PBMI4	380	51	409	49
DGJEF_0.75_PBMI4	389	25	422	75
DGJEF_0.9_PBMI4	384	11	428	89
DG_PBMI4	-	-	432	100

7.6. Estabilitat

En aquesta secció s'aborda un dels objectius més importants del projecte que era aconseguir, a més a més de que el curat dual fos seqüencial, que els materials fossin estable i emmagatzemables durant llargs períodes de temps després de la primera etapa de curat. Tal i com s'ha explicat en l'apartat 7.1.2 del estudi previ, donat que la base emprada es fortament latent, ja que no descompon a baixes temperatures (*Gràfic 4* i *Gràfic 5*), es preveu que els materials intermedis siguin estables. Per tal de comprovar el grau de latència de la base i l'estabilitat dels materials intermedis, les formulacions després de ser curats durant 240 min a 90 °C, s'han emmagatzemats durant 7 setmanes a temperatura ambient i s'ha anat mesurant a diferents temps la seva T_{gint} i el calor residual. Aquest hauria de ser constant i igual a l'associat a la segona etapa (Δh_2) si el sistema no continua reaccionat durant l'emmagatzement. En el *Gràfic 20* es mostren els resultats obtinguts.



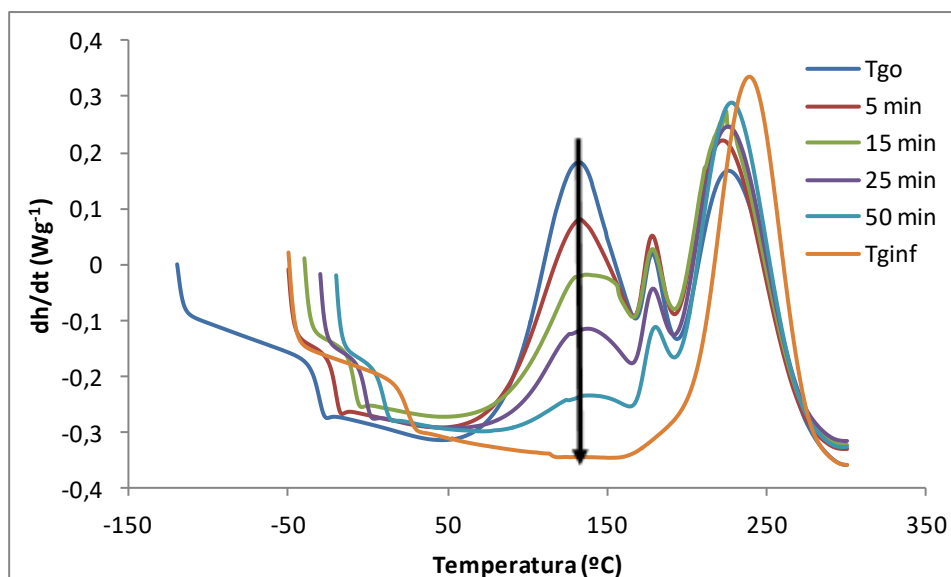
Gràfic 20. Estudi de l'estabilitat després de la primera etapa de curat. Variació de la T_{gint} i el calor residual (Δh_2) en funció del temps d'emmagatzement de les formulacions estudiades. Els símbols rodons corresponen a les T_{gS} i els quadrats a les calor.

Es pot observar com totes les formulacions mostren una elevada latència, mantenint-se pràcticament constant durant l'emmagatzement tant les T_{gS} com les calor residuals alliberada durant el postcurat. Aquest resultat es deu fonamentalment al fet que la base PBMI es molt estable i no descompon alliberant el principi actiu sinó s'escalfa a elevada temperatura o mitjançant irradiació UV. El fet que les T_{gS} després de la primera etapa de

curat tinguin valors inferiors o només una mica superiors a la temperatura ambient es una garantia addicional d'estabilitat ja que els materials intermedis es troben vitrificats o molt a prop de vitrificar, tenint la mobilitat molt restringida. En aquestes condicions es difícil que s'iniciï la segona etapa de curat i en cas de fer-ho, la velocitat de reacció seria molt lenta.

7.7. Determinació de la relació $T_g - \alpha$

Tal i com s'ha descrit a l'apartat 6.2, s'han determinat per DSC els valors de les T_g s i dels ΔC_p s dels materials sense reticular, intermedis i completament curats. A partir d'aquestes dades i utilitzant les equacions de DiBenedetto (*Equacions 27 i 28*), s'han estimat les relacions $T_g - \alpha$ de les dues etapes de curat per la formulació DGJEF_0.5_PBMI4. Aquestes s'han comparat amb les obtingudes experimentalment per a la mateixa formulació mitjançant el següent procediment. Mostres sense curar s'han introduït en un forn a 90°C durant 240 min i s'han extret a diferents temps, determinant-se la seva T_g i conversió (primera etapa). Per la segona etapa de curat, s'ha seguit el mateix procediment però a 180°C i amb mostres que ja havien estat prèviament 240 min a 90°C. Al *Gràfic 21* es mostren els resultats obtinguts per la primera etapa de curat i com a mesura que augmenta el temps de curat, el valor de la T_g també augmenta i el de la calor residual disminueix.



Gràfic 21. Evolució de la T_g i el calor residual durant el primer curat del sistema DGJEF_0.5_PBMI4.

Per facilitar de càlcul, cal assenyalar que les conversions utilitzades en aquesta secció del projecte són relatives, com si en cada etapa de curat la conversió varies de 0 a 1. Si s'hagués treballat amb conversions absolutes les conversions haurien variat de 0 a 0,5 en la primera etapa i de 0,5 a 1 en la segona, considerant que per la formulació DGJEF_0.5_PBMI4, en cada etapa reaccionen la meitat dels grups epòxids.

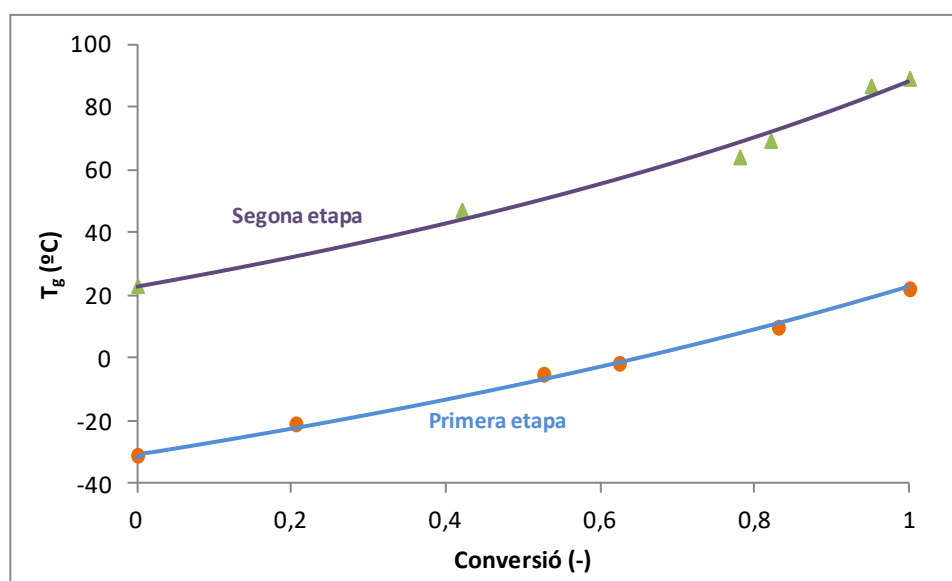
En la *Taula 17* es mostren els resultats experimentals obtinguts i en el *Gràfic 22* les relacions $T_g - \alpha$ experimentals i teòriques.

Taula 17. T_g s, calors residuals i conversions de mostres parcialment curades del sistema DGJEF_0.5_PBMI4

<i>Temps (min)</i>	T_g (°C)	Δh_{res} (kJ/ee)	α (%)	<i>Temps (min)</i>	T_g (°C)	Δh_{res} (kJ/ee)	α (%)
1ª ETAPA				2ª ETAPA			
0	-30	42	0	0	23	48	0
5	-21	37	20	30	47	30	42
15	-5	22	53	40	64	11	78
25	-2	18	62	50	69	9	82
50	10	8	83	60	87	3	95
240	22	0	100	240	89	0	100

En el *Gràfic 22* es pot observar que els resultats experimentals obtinguts tant en la primera com en la segona etapa de curat s'aproximen molt be a la corba teòrica de DiBenedetto. Aquest fet permet considerar que l'aproximació és correcta.

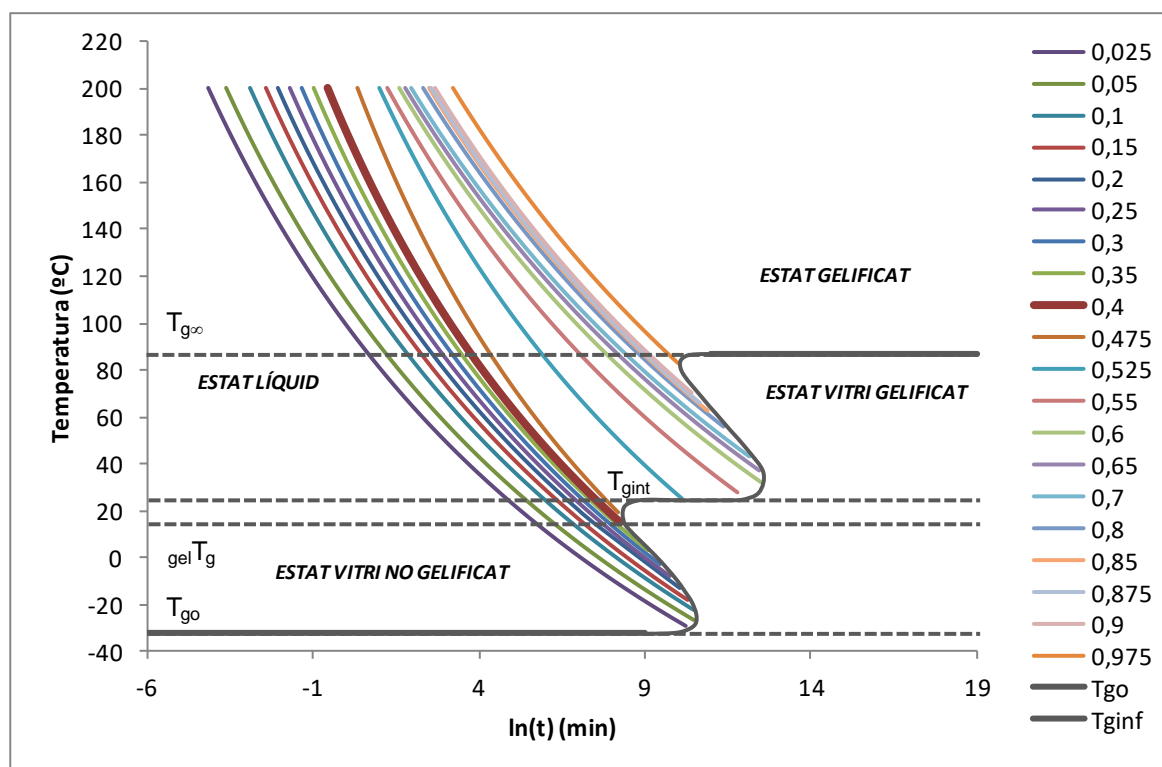
Per tal de construir la línia de vitrificació del Diagrama TTT s'han utilitzat els valors que donen les equacions de DiBenedetto, ja que dels experimentals no se'n tenen suficients per construir tota la corba i a més a més no es disposen de valors a les conversions a les quals s'han determinat les equacions isoconversionals.



Gràfic 22. Relació $T_g - \alpha$ del sistema DGJEF_0.5_PBMI4. Els símbols corresponen a valors experimentals i les línies contínues als valors que dona l'equació de DiBenedetto

7.8. Diagrama TTT

L'estudi dels materials ha finalitzat amb l'elaboració del diagrama TTT, que engloba tant el curat com els fenòmens físics de la gelificació i la vitrificació. De forma general, aquests diagrames permeten conèixer l'evolució del material durant el curat i si es necessari establir-ne les seves condicions d'ús. El Gràfic 23 mostra el diagrama TTT corresponent a la formulació DGJEF_0.5_PBMI4. El diagrama s'ha construït, tal com està explicat en la secció 6.2, utilitzant dades experimentals obtingudes prèviament en aquesta memòria, com les T_{go} , $T_{g\infty}$, α_{gel} , les dades cinètiques isoconversional, les relacions $T_g - \alpha$ i l'equació de DiBenedetto. En el diagrama s'hi indiquen els diferents estats pels quals pot passar la mostra durant el procés de curat.



Gràfic 23. Diagrama TTT experimental pel sistema DGJEF_0.5_PBMI4

En el diagrama experimental s'observen les temperatures crítiques: T_{go} (≈ -32 °C), $_{gel}T_g$ (≈ 15 °C) i $T_{g\infty}$ (≈ 87 °C) i el temps de vitrificació i la T_g que es pot assolir a cada temperatura de curat. En el gràfic s'han representat també les corbes isoconversionals de curat, remarcant la de $\alpha = 0,4$ que correspon a la conversió a la gelificació d'aquest sistema. A partir d'aquesta corba es poden conèixer els temps de gel a qualsevol temperatura de curat. Utilitzant les dades del diagrama TTT, es pot dissenyar un curat amb les condicions desitjades, és a dir, conèixer les temperatures a les quals s'ha d'emmagatzemar la mescla per evitar que reaccioni, el temps que tarda el material a gelificar i les condicions per assolir un curat complet, entre altres paràmetres.

Finalment comentar que el perfil de la corba de vitrificació mostra amb claredat al naturalesa dual del curat, amb dues regions clarament diferenciades, compreses entre T_{go} i T_{int} (primera etapa) i entre T_{int} i $T_{g\infty}$ (segona etapa).

7.9. Aplicacions

En aquesta secció es discuteix les millores que suposen el nou sistema dual proposat i es fa també un estudi preliminar de la potencialitat de la família de materials preparats per diferents aplicacions com a materials intel·ligents.

Comentar que el curat dual, on en la segona etapa homopolimeritza l'excés de DGEBA suposa una millora directa en quan a propietats finals proporcional a aquest excés, poden augmentar la T_g del sistema epoxi-amina des de 49 °C fins a 132 °C. Aquests materials podrien ser aptes tant per aplicacions on és requereix una certa flexibilitat com per materials estructurals.

Els materials intermedis tenen T_g s que varien entre -7°C i 49°C i poden gelificar o no. Els gelificats (DGJEF_0.5_PBMI4 i DGJEF_0.25_PBMI4) es pensa que podrien ser fàcilment conformables i presentar memòria de forma, tal com es mostrarà més endavant. En quan als no gelificats podrien utilitzar-se com adhesius (DGJEF_0.75_PBMI4 i DGJEF_0.9_PBMI4). En aquest cas el material no gelificat es col·locaria entre les dues peces a enganxar i durant la segona etapa de curat aquestes quedarien adherides.

Per estudiar la confortabilitat i la memòria de forma dels materials que gelifiquen durant la primera etapa de curat s'ha seleccionat la formulació DGJEF_0.5_PBMI4 ja que aquesta presenta una T_{gint} de 23 °C, òptima per poder ser conformat a la temperatura del laboratori. En la *Figura 15* es mostra per aquest sistema la seqüència d'assaigs realitzats i la resposta del material als diferents estímuls rebuts.

El punt de partida es una formulació DGJEF_0.5_PBMI4 líquida que es sotmet en una estufa a la primera etapa de curat a 90 °C durant 240 min, fins a obtenir una proveta de material parcialment curat amb una T_g de 23 °C. Tot seguit el material en estat gomós se li dona forma manualment emmotllant-lo en un vial de vidre recobert de tefló, per facilitar el procés de desemmotllament. Un cop desemmotllat el material es cura completament a l'estufa a 180°C durant 240 min per tal de que assoleixi la seva forma permanent i una $T_{g\infty}$ de 89 °C. Durant aquest darrer procés el material es colora, tal com passa habitualment durant l'homopolimerització aniònica de la DGEBA.

En la segona part de l'estudi, per tal d'explorar si el material presenta memòria de forma, primer a la proveta se li ha donat una forma temporal mitjançant compressió i escalfament a 90°C. Després s'ha recuperat la forma permanent introduint la proveta en un bany de silicona a 100 °C. La seqüència de fotos mostra com el material recupera la forma permanent corbada en 31 segons.

Tal com s'ha mostrat en aquesta secció la família de materials preparats presenten un ampli ventall de propietats i camps d'aplicació, els adhesius, els materials estructurals i els materials conformable i amb memòria de forma.

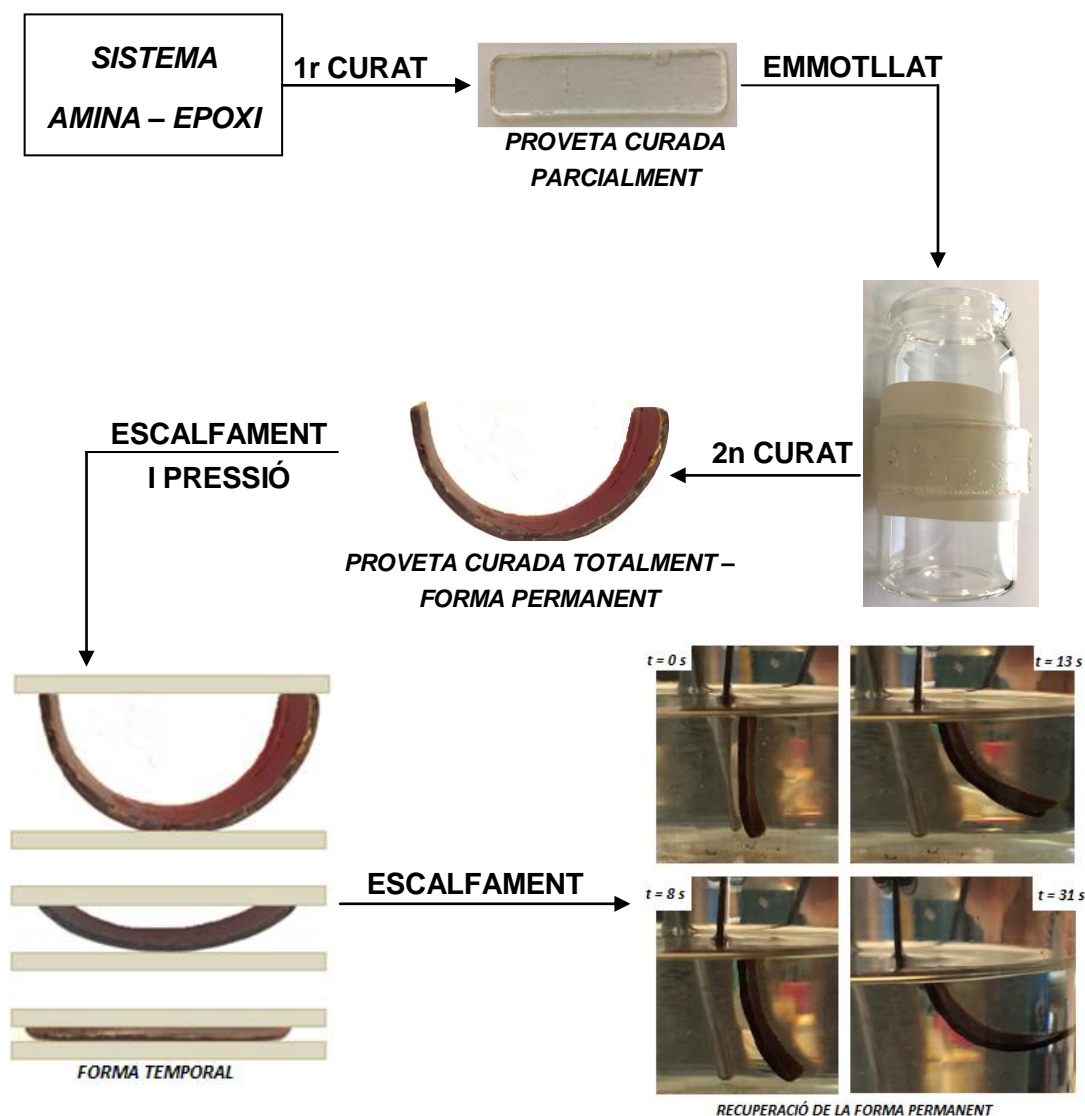


Figura 15. Preparació d'un objecte amb forma complexa amb memòria de forma

8. Avaluació del impacte ambiental

En aquest projecte s'han tingut en compte aspectes mediambientals, tal i com marquen les directrius de l'Escola en la realització de Treball Final de Grau i d'acord amb el concepte de sostenibilitat que ha de regir en qualsevol projecte.

La principal diferència d'impacte ambiental entre el sistemes utilitzats habitualment en processos industrials per etapes, anomenats *B-stage*, i el curat dual descrit en aquest projecte és que el sistema estudiat no requereix l'ús de dissolvents durant el seu processat, cosa que sí que passa en els sistemes *B-staging*. D'aquesta manera, durant el curat de formulacions epoxi-amina no s'alliberen substàncies volàtils. A més a més, com els materials queden completament curats, no queden fraccions solubles que puguin migrar cap a l'exterior.

Cal notar que malgrat la segona etapa de curat s'ha fet a temperatures de 180 °C, aquest es poden realitzar a temperatures més baixes, especialment si s'activa la base latent, mitjançant irradiació UV, amb el conseqüent estalvi energètic.

Durant la realització del projecte s'ha tingut cura de dipositar els residus (restes de material, vials, etc.) en els dipòsits habilitats per a aquest ús. Posteriorment, tots els residus s'han enviat a les plantes d'eliminació pertinents per a aplicar-los el tractament idoni per reduir el seu impacte mediambiental.

9. Avaluació econòmica

S'ha realitzat un estudi econòmic respecte el cost total del present projecte. En total s'han tingut en compte tots els aspectes que han implicat algun tipus de despesa. Aquests aspectes es poden classificar en quatre grups fonamentals: despeses d'instrumentació, de reactius, de personal i altres.

Les despeses d'instrumentació corresponen als preus per assaig de les diferents tècniques descrites a l'apartat 5.4, tal com si aquest s'haguessin fet en un centre de Serveis Científico-Tècnics. No s'ha calculat l'amortització del cost dels equips utilitzats, ja que aquest queda imputat dins del cost de cada assaig.

Les despeses de reactius s'han calculat en base a la quantitat de productes utilitzats per dur a terme els diferents anàlisis i la preparació de mostres. Utilitzant les dades de la *Taula 2* s'ha calculat la quantitat de cada reactiu emprat i el seu preu s'ha considerat que és el que es troba a la web dels distribuïdors. No s'ha tingut en compte el preu de la base latent ni del ITX, ja que se n'ha utilitzat una quantitat molt reduïda i no afectaria al preu final del pressupost.

En les despeses de personal s'ha considerat l'equip de recerca format per dos directors i un investigador tècnic. En les hores dedicades al projecte s'hi ha tingut en compte, per una banda, les necessàries pels directors per ensenyar al tècnic com utilitzar els aparells i interpretar les dades, les dedicades a la supervisió del projecte. A les hores emprades pel tècnic s'han tingut en compte les destinades a la recerca bibliogràfica, el desenvolupament de la fase experimental, el tractament de dades i la interpretació d'aquestes. Per cada director s'ha estimat un total de 25 h, mentre que pel tècnic 240 hores.

A més a més de les despeses mencionades anteriorment, s'han tingut en compte altres despeses com per exemple guants, espàtules, gasos, N₂ líquid per el funcionant de certs equips, entre altres. La *Taula 18*, *Taula 19* i *Taula 20* mostren el pressupost detallat per tipus de despesa.

Taula 18. Detalls de despeses d'instrumentació

DESPESES D'INSTRUMENTACIÓ				
Equip	Nº d'assajos	Preu per assaig (€/assaig)	Preu total (€)	
DSC	40	50	2.000	
TMA	7	50	350	
TGA	10	50	500	
DMTA	10	100	1.000	
FTIR	5	25	125	
Preu total (€)			3.975	

Taula 19. Detall de despeses de reactiu

DESPESES DE REACTIU				
Equip	Quantitat (g)	Preu per unitat (€/g)	Preu total (€)	
DGEBA	46	0,168	7,73	
Jefamina	12	0,280	3,36	
1MI	5	0,200	1	
Preu total (€)			12,09	

Taula 20. Detall de despeses de personal

DESPESES DE PERSONAL				
Equip	Quantitat de recursos (ud)	€/h·ud	Dedicació (h)	Preu total (€)
Director	2	40	25	2.000
Investigador	1	10,5	240	2.520
Preu total (€)				4.520

Tenint en compte les despeses totals calculades a les taules i, a més a més, uns 550 € de despeses d'altres tipus, el projecte es valora en un preu de **9.057,09 €**.

Conclusions

Les conclusions a les quals s'ha arribat després de la realització d'aquest projecte han sigut:

- S'ha aconseguit el principal objectiu del projecte que consistia en dissenyar i preparar una família de termostables epoxi-amina no estequiomètrics mitjançant un curat dual seqüencial, essent la primera etapa una policondensació epoxi-amina i la segona una homopolimerització de l'excés de grups epòxids.
- El caràcter seqüencial d'aquest nou sistema es basa en el caràcter autolimitant de la condensació epoxi-amina i en el fet que les dues etapes de curat tenen lloc en un interval diferent de temperatura, gracies a que s'ha utilitzat com a iniciador de la segona etapa una base latent que descompon a alta temperatura.
- Els materials intermedis preparats presenten una gran estabilitat, poden ser emmagatzemats a temperatura ambient durant llargs períodes de temps, sense que s'iniciï la segona etapa de curat. La elevada estabilitat tèrmica de la base latent emprada es la principal responsable d'aquest comportament, junt amb el fet de que els materials després de la primera etapa de curat estan vitrificats amb la mobilitat molt restringida.
- L'activació de la base latent mitjançant irradiació UV es equivalent a l'activació purament tèrmica, però permet un cert estalvi energètic i de temps en el processat dels materials.
- La nova família de materials preparats presenta un ampli ventall de propietats al final de les dues etapes de curat, podent estar els materials intermedis gelificats o no i els finals molt o poc entrecreuats. Aquestes característiques els fan òptims per múltiples aplicacions com per exemple en el camp del adhesius, dels materials estructurals i dels materials amb elevada conformabilitat i amb memòria de forma.
- És possible dissenyar materials amb propietats fetes a mida, mitjançant el procediment de curat-dual proposat, controlant la reactivitat, funcionalitat i estructura dels monòmers, el sistema d'iniciació emprat, així com la composició de la mescla.
- L'estudi de la cinètica de curat i dels fenòmens físics de la gelificació i la vitrificació i la seva presentació en forma de diagrama TTT, permet modelitzar les condicions de curat, això com les propietats intermèdies i finals dels materials, en funció de l'aplicació que es vulgui donar al material.

Agraïments

En primer lloc, vull agrair als meus directors Xavier Ramis Juan i Xavier Fernández Francos per haver-me donat la oportunitat de realitzar aquest projecte. També donar les gràcies pel coneixement, l'ajuda, la dedicació i la professionalitat que m'han donat durant aquests mesos i per l'entusiasme que m'han fet desenvolupar per aquesta part de la química.

També vull agrair a la resta de professorat del departament, especialment a l'Osman, a la Vanesa i al Josep Maria Morancho, per l'ajuda i les facilitats que m'han donat al llarg del projecte.

Pel suport al llarg de tota la carrera i, especialment, per la realització d'aquest projecte, vull agrair a tota la família les ganes i el suport que m'han transmès dia rere dia durant tots aquests anys. Gràcies pels consells, les facilitats i les oportunitats que m'heu donat.

Finalment, també vull agrair a tot el grup d'amics que m'emporto de la universitat. Gràcies per ser-hi sempre en els moments més complicats, com en els exàmens, però també en els moments de diversió.

Bibliografia

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1991; p 108.
- [2] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker: New York, 2002
- [3] M. Beltran Rico, A. Marcilla Gomims, *Tecnología de polímeros: procesado y propiedades*. Print Book: Alicante, 2012
- [4] X. Ramis, X. Fernández-Francos, S. De La Flor, F. Ferrando, A. Serra, Click-Based Dual-Curing Thermosets, in: Q. Guo, (Ed.), *Thermosets: Structure, Properties and Applications*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2017 (Chapter 16).
- [5] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2004-2012.
- [6] J.W. Chan, C.E. Hoyle, A.B. Lowe, Sequential phosphine-catalyzed, nucleophilic thiol-ene/radical-mediated thiol-yne reactions and the facile orthogonal synthesis of polyfunctional materials, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5751-5753.
- [7] H. Peng, D.P. Nair, B.A. Kowalski, W. Xi, T. Gong, C. Wang, M. Cole, N.B. Cramer, X. Xie, R.R. McLeod, C.N. Bowman, *High performance graded rainbow holograms via two-stage sequential orthogonal thiol-click chemistry*, *Macromolecules* 47 (2014) 2306-2315.
- [8] D.P. Nair, N.B. Cramer, J.C. Gaipa, M.K. McBride, E.M. Matherly, R.R. McLeod, R. Shandas and C.N. Bowman, *Two-stage reactive polymer network forming systems*, *Adv. Funct. Mat.* 22 (2012) 1502-1510.
- [9] G. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, A. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, *Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures*, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6987-6997.
- [10] M. Retailleau, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, Christian Ley, D. Le Nouen, *One-pot three-step polymerization system using double click Michael addition and radical Photopolymerization*, *ACS. Macro. Lett.* 4 (2015) 1327-1331.
- [11] X. Fernández-Francos, A.O. Konuray, A. Belmonte, S. De la Flor, A. Serra, X. Ramis, *Sequential curing of off-stoichiometric thiol-epoxy thermosets with a custom-tailored structure*, *Polym. Chem.* 7 (2015) 2280-2290.

- [12] J.M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández-Francos, J.M. Salla, A.O. Konuray, A. Serra, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Ccurinf of off-stoichiometric amine-epoxy thermosets, S.I.: JTACC-V4
- [13] C.A. May, G.Y Tanaka, *Epoxy resins. Chemistry and technology*. In: May CA, editor. Marcel Dekker: New York, 1988 [Chapter 1].
- [14] X. Sun, J.P. Gao, Z.Y. Wang, *Bicyclic Guanidinium Tetraphenylborate: A Photobase Generator and A Photocatalyst for Living Anionic Ring-Opening Polymerization and Cross-Linking of Polymeric Materials Containing Ester and Hydroxy Groups*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 8130-8131.
- [15] T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, *Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.1 Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP1(pyr) Phosphazene*, J. Org. Chem. 67 (2002) 1873-1881.
- [16] “Analitzador DSC mitjançant radiació UV” Serveis Científicotècnics de la UPC <<https://www.upc.edu/sct/ca/equip/52/analitzador-dsc-mitjancant-radiacio-uv.html>> [Consultat:Octubre 2017]
- [17] A.O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, *Curing kinetic and characterization of dual-curable thiol-acrylate-epoxy thermosets with latent reactivity*. Reactive and Functional Polymers 122 (2018) 60–67
- [18] “Analitzador termogravimètric” Serveis Científicotècnics de la UPC <<https://www.upc.edu/sct/ca/equip/53/analitzador-termogravimetric.html>> [Consultat: Octubre 2017]
- [19] “Anàlisi de les propietats mecàniques” Serveis tècnics d’Investigació <<https://ssti.ua.es/va/instrumentacio-cientifica/unitat-d-analisi-termica/analisi-de-les-propietats-mecaniques.html>> [Consultat: Octubre 2017]
- [20] X. Fernández-Francos, W. D. Cook, J. M. Salla, À. Serra, X. Ramis, *Crosslinking of mixtures of diglycidylether of bisphenol-A with 1,6-dioxaspiro[4.4] nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines: III. Effect of hydroxyl groups on network formation*. Polym. Int. 58, 1401–1410 (2009).
- [21] G. Gonzalez, X. Fernandez-Francos, À. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, *Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures*, Polym. Chem. 6 (2015) 6987e6997.

- [22] A. Serra, X. Ramis, X. Fernández-Francos, *Epoxy Sol-Gel Hybrid thermosets*, *Coatings* 6,8 (2016) 1-19.
- [23] “Analitzador tèrmic dinàmic-mecànic (DMTA)” Serveis Científicotècnics de la UPC <https://www.upc.edu/sct/equip_54_analitzador-termic-dinamic-mecanic-dmta.html> [Consultat: Octubre 2017]
- [24] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. *Nature* 201, 68–69 (1964).
- [25] X. Fernández-Francos, A. Rybak, R. Sekula, X. Ramis, A. Serra, *Modification of epoxy-anhydride thermosets using a hyperbranched poly(ester-amide): I. Kinetic study*. *Polymer International*, 61, 1710–1725 (2012).
- [26] S. Montserrat, C. Flaque, P. Pages, J. Malek, *Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system*. *J Appl Polym Sci* 56:1413–1421 (1995).
- [27] A. Turi, Edith, *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic press: New York, 1997
- [28] K. J. Ivin. In: J. Brandrup, E. H. Immergut, editors. *Polymer handbook*. Wiley: New York, 1975
- [29] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, C. H. Such, *Polymer*, 2000, 41, 3639–3649.
- [30] L. E. Nielsen, *Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers*. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 3, 69–103 (1969).
- [31] X. Fernández-Francos, W. D. Cook, A. Serra, X. Ramis, G. Liang, J.M. Salla *Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics*. *Polymer* 51 (2010) 26–34.
- [32] L. Matějka, P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A*, *J. Polym. Sci. PartA: Polym Chem.* 32 (1994) 1447-1458.
- [33] Y. Tanaka, J.L. Stanford, R. Stepto, *Interpretation of gel points of an epoxyamine system including ring formation and unequal reactivity: measurements of gel points and analyses on ring structures*, *Macromolecules* 45 (2012) 7197e7205.

10. Llista de taules

Taula 1. Formulacions utilitzades al llarg del treball.....	21
Taula 2. Composicions de les formulacions en relació d'equivalent i percentatges màssics	21
Taula 3. Valors de T_g , ΔC_p i Δh de les diferents formulacions de DGEBA i Jefamina estudiades	38
Taula 4. Valors de T_g , ΔC_p i Δh de formulacions DGJEF amb i sense excés de DGEBA o base latent.....	39
Taula 5. Valors des T_g , ΔC_p i Δh associats a les dues etapes curat i al curat dual i al sistema DG_PBMI4	41
Taula 6. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica del sistema DGJEF.....	45
Taula 7. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional isotèrmica de la primera etapa de curat del sistema DGJEF_0.5_PBMI4	45
Taula 8. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica isotèrmica	46
Taula 9. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica de la segona etapa del sistema DGJEF_0.5_PBMI4	48
Taula 10. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional dinàmica del sistema DG_PBMI4	48
Taula 11. Paràmetres característics de la cinètica autocatalítica dinàmica	49
Taula 12. Paràmetres característics de la cinètica isoconversional i autocatalítica isotèrmica del sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX.....	52
Taula 13. Paràmetres tèrmics de les mesclades analitzades*	53
Taula 14. Paràmetres de l'anàlisi dinamomecànic dels material curats completament (part esquerra) i de dues formulacions intermèdies gelificades (part dreta)	57
Taula 15. Conversions a la gelificació i temps de gel durant la primera etapa de curat de les formulacions estudiades	58

Taula 16. Temperatures de màxima velocitat de degradació i fraccions màssiques de pes perdut a cada etapa de descomposició	60
Taula 17. T_g s, calors residuals i conversions de mostres parcialment curades del sistema DGJEF_0.5_PBMI4	63
Taula 18. Detalls de despeses d'instrumentació	69
Taula 19. Detall de despeses de reactiu	69
Taula 20. Detall de despeses de personal	69

11. Llista d'esquemes

Esquema 1. Mecanisme de reacció per policondensació epoxi-amina [22]	16
Esquema 2. Mecanisme de homopolimerització aniònica amb 1-metilimidazole [11]	17
Esquema 3. Estructura química del compostos (a) DGEBA; (b) JEFAMINA; (c) Descomposició de la base latent 1MI-HBP ₄	19

12. Llista de figures

Figura 1. Procés de curat dels materials termoestables.....	12
Figura 2. Diagrama Temps – Temperatura – Transformació.....	13
Figura 3. Representació esquemàtica de un procés de curat dual seqüencial	14
Figura 4. Espectroscopia d'infrarojos per transformada de Fourier.....	22
Figura 5. (a) Calorímetre DSC822e de Mettler Toledo; (b) Calorímetre DSC821e de Mettler Toledo	24
Figura 6. Corba teòrica obtinguda per mitjà de DSC durant el curat dinàmic.....	25
Figura 7. Determinació de la T_g i del ΔC_p mitjançant un assaig DSC dinàmic	25
Figura 8. (a) Equip TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo; (b) Detall del forn i la balança del TGA/SDTA 851e/LF/1100	27
Figura 9. Corba termogravimètrica. Pèrdua de massa superior (TGA) i velocitat de degradació (inferior, DTGA).	28
Figura 10. (a) Analitzador termomecànic SDTA840 de Mettler Toledo; (b) Detall del sensor del SDTA840 de Mettler Toledo	29
Figura 11. Corba del procés de gelificació en TMA. Càlcul de α_{gel}	29
Figura 12. (a) Analitzador dinamomecànic DMA Q800 de TA Instruments; (b) Suport single cantilever.....	31
Figura 13. Mòdul elàstic (E' es proporcional a G') i $\tan \delta$ respecte la temperatura determinat per DMA.....	32
Figura 14. Forn d'aire calent	32
Figura 17. Preparació d'un objecte amb forma complexa amb memòria de forma	66

13. Llista de gràfics

Gràfic 1. Seguiment per FTIR del curat a 90 °C del sistema DGJEF	23
Gràfic 2. Curat dinàmic de diferents formulacions de DGEBA i Jefamina	37
Gràfic 3. Curats dinàmics de formulacions de DGJEF amb i sense base latent o excés de DGEBA	39
Gràfic 4. Curats dinàmics duals i de la segona etapa. L'inset mostra el curat de la DGEBA pura amb 4 phr de base latent.....	40
Gràfic 5. Evolució del curat isotèrmic de la formulació DGJEF_0.5_PBMI4	41
Gràfic 6. Seguiment per FTIR de la primera etapa de curat a 90 °C del sistema DGJEF_0.5_PBMI4	42
Gràfic 7. Seguiment per FTIR de la segona etapa de curat a 180 °C del sistema DGJEF_0.5_PBMI4	42
Gràfic 8. Flux de calor isotèrmica de la primera etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4.....	44
Gràfic 9. Conversió isotèrmica de la primera etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4.....	44
Gràfic 10. Flux de calor dinàmica de la segona etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DG_PBMI4 i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4.....	47
Gràfic 11. Conversió dinàmica de la segona etapa de curat. Les corbes contínues corresponen al sistema DG_PBMI4 i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4.....	47
Gràfic 12. Curat isotèrmic de la segona etapa. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX (activació UV) i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4 (activació tèrmica).....	50
Gràfic 13. Conversió isotèrmica de la segona etapa. Les corbes contínues corresponen al sistema DGJEF_0.5_PBMI4ITX (activació UV) i les discontinúes al DGJEF_0.5_PBMI4 (activació tèrmica).....	51

Gràfic 14. Temperatura de transició vítria dels diferents sistemes estudiats i composició crítica de gelificació. Les línies contínues corresponent a l'equació de Fox i els punts als valors experimentals	54
Gràfic 15. Mòduls d'emmagatzemament respecte a la temperatura de les mostres estudiades	55
Gràfic 16. Mòduls de pèrdues respecte la temperatura de les mostres estudiades	56
Gràfic 17. Factor de pèrdues respecte a la temperatura de les mostres estudiades.....	57
Gràfic 18. Pèrdua de la massa en front la temperatura	59
Gràfic 19. Velocitat de pèrdua de massa enfront de la temperatura	60
Gràfic 20. Estudi de l'estabilitat després de la primera etapa de curat. Variació de la T_{gint} i el calor residual (Δh_2) en funció del temps d'emmagatzament de les formulacions estudiades. Els símbols rodons corresponen a les T_{gs} i els quadrats a les calors.	61
Gràfic 21. Evolució de la T_g i el calor residual durant el primer curat del sistema DGJEF_0.5_PBMI4.	62
Gràfic 22. Relació $T_g - \alpha$ del sistema DGJEF_0.5_PBMI4. Els símbols corresponen a valors experimentals i les línies contínues als valors que dona l'equació de DiBenedetto.....	63
Gràfic 23. Diagrama TTT experimental pel sistema DGJEF_0.5_PBMI4	64

